

MAY 18 1935

5. FOLGE, 1935, BAND 22, HEFT 6

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 414. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. W. Pohl A. Sommerfeld M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 21 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Redaktionsschluß am 11. April 1935

V
2
2
1
9
3
5
XUM

Inhalt

	Seite
Max Trautz und Alfred Reichle-Rostock, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_e an Gasen. VI. Die spezifische Wärme von Argon und Luft. (Mit 3 Figuren)	513
K. Bechert und J. Meixner-Gießen, Über die Struktur der Wasserstofflinien. (Mit 2 Figuren)	525
J. Gießen-Marburg/L., Linienhafte Absorptionsspektren einiger Salze von Übergangselementen, insbesondere von Co und Mn. (Mit 8 Figuren)	537
Walter Trinks-Berlin, Zur Vielfachstreuung an kleinen Kugeln. (Mit 3 Figuren)	561
Karl F. Lindman-Åbo (Finnland), Über eine von einem Resonatoren- system erzeugte selektive Dispersion und Absorption Hertzscher Wellen. (Mit 5 Figuren)	591

Für diese Zeitschrift werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 75 Sonderabzüge kostenlos.

1935 erscheinen die Bände 22—24 der 5. Folge. Bezugspreis je Band RM. 26.—, mit Porto RM. 27.20 im Inland, RM. 28.— im Ausland. Mitgliedern der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Gesellschaft für technische Physik wird ein Vorzugspreis gewährt.

Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten. Die **Zeichnungen** sind in sorgfältiger Ausführung auf besonderen Blättern beizulegen.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftenstitel nach dem Verzeichnis wählen, das jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

V
2
2

1
9
3
5

XUM

A

5.

(Mi

Lut
mit

ren

(12
Ar
Tr
no
zur
kon
es,
kö
wu
da
un
lie
die

An
un
un

sto

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 22 · HEFT 6 · APRIL 1935

Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen

VI. Die spezifische Wärme von Argon und Luft

Von Max Trautz und Alfred Reichle

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg)

(Mit 3 Figuren)

Inhalt: Grundlage und Ziel der Arbeit; die Apparatur; die Heizkörper; Luftnormiermessungen; die spezifische Wärme von Argon und Luft. Vergleich mit Werten anderer Autoren; Zusammenfassung; Literatur.

I. Einleitung

Vorliegende Arbeit schließt die Prüfung der elektrischen Differentialmethode zur Messung der spezifischen Wärme C_v von Gasen ab.

Die Kenntnis der Arbeiten von M. Trautz und Mitarbeitern (12—19) muß im folgenden vorausgesetzt werden. Durch diese Arbeiten war es möglich, daß Trautz und Kaufmann (17), sowie Trautz und Blum (18) die gemessenen C_v -Werte unter Angabe der noch verbleibenden Ungenauigkeiten korrigieren konnten, so daß zum erstenmal in diesen Arbeiten Absolutwerte gegeben werden konnten, allerdings noch bis zu 2 v.T. unsicher. Gleichzeitig gelang es, den Anwendungsbereich der Methode durch Änderung der Heizkörper auf vorher nicht meßbar gewesene Gase zu erweitern. Es wurde dadurch die Reproduzierbarkeit etwas verringert; man blieb damit aber immer noch mit 0,5 v.T. weit innerhalb der Fehlerungenaugkeit von 2 v.T. Die gründliche Kritik unserer Methode ließ jedoch noch einen systematischen Fehler vermuten, der durch die Wärmeleitkorrekturen nicht erfassbar war.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen aller vorangegangener Arbeiten wurde die Gasreinigungssapparatur zweckmäßig vereinfacht und die elektrische Anlage derart umgebaut, daß Leistungsverluste und systematische Fehler unter keinen Umständen auftreten konnten.

Das Schaltschema ist aus Fig. 1 zu ersehen.

Die Heizung des Gases geschieht durch einen 1 maligen Stromstoß im Sekundärkreis eines Transformators, vermöge Unterbrechung

des Primärkreises, durch einen elektrisch ausgelösten Quecksilber-Öl-Unterbrecher U , dem ein Kondensator K parallel liegt. Die Auslösung des Stromstoßes geschieht durch automatisch gesteuerte Hilfskreise, die außerdem bewirken, daß erst $\frac{1}{2}$ Sekunde vor Meßbeginn

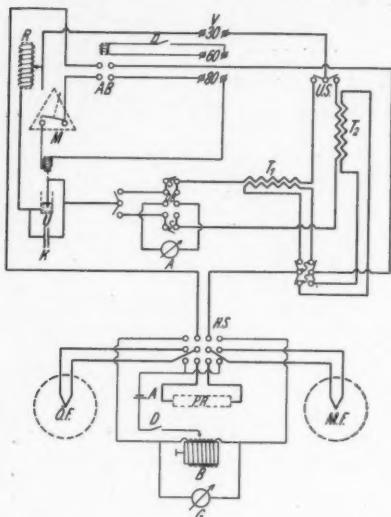


Fig. 1

die Heizkörper an den Transformator angeschlossen werden. Die Widerstandsmessung geschieht mit einer Kohlrausch-Walzenbrücke.

II. Heizkörper

Die bisherigen Messungen am C_v -Apparat sind vor allem belastet mit den Unsicherheiten der Wärmeverlustkorrektion. Sie betragen z. B. bei den C_v -Messungen an CO_2 (Trautz und Blum) bei 4 Amp. Primärstromstärke:

Tabelle 1

- | | | |
|----------------------------|--------|--------------|
| 1. Wandverlust | + 2 | $\pm 0,15\%$ |
| 2. Fußverlust | - 0,4 | $\pm 0,2\%$ |
| 3. Strahlungsverlust | - 0,4 | $\pm 0,2\%$ |
| 4. Rohrverlust | - 0,05 | % |

Die wesentlichen Verluste 1, 2 und 3 lassen sich beseitigen, indem man die Wärme rascher ins Gas bringt und damit a) den Meßmoment auf eine frühere Zeit legt, b) die Zeit für Ableitung und Abstrahlung verkürzt; der Fußverlust läßt sich fast ganz beseitigen, indem man die Grenzfläche Heizkörper/Fuß verkleinert. Es waren deshalb Heizkörper zu konstruieren, bei denen 1. das Verhältnis

- V Anschlußklemmen (Volt)
- R Schiebewiderstand
- PR Präzisionsstöpselwiderstand
- D Drücker
- S , US , HS Quecksilberschalter
- AB Automatische Schalter
- DB Doppelbügel (Wippe)
- M Metronom
- U Quecksilberunterbrecher
- K Kondensator
- A Ampermeter
- G Galvanometer
- Ak Akkumulator
- B Kohlrauschbrücke
- T Transformator
- $ÖF$ Ölflasche
- MF Meßflasche

Oberfläche/Volumen größer, 2. die Grenzfläche zum Fuß kleiner war als bei den alten; die Wärmekapazitäten sollten dagegen nicht sehr verschieden sein.

Heizkörper aus gehämmerten Silberfolien (0,000025 cm dick) erfüllten diese Forderungen weitgehendst; jedoch hielten diese Folien die hohe mechanische Beanspruchung nicht aus, so daß dieser zuerst mit Erfolg beschrittene Weg wieder aufgegeben werden mußte. Die Versuche wurden dann wieder mit Platinsilberfolien (33% Platin, 67% Silber) fortgesetzt. Diese Legierung läßt sich leider nicht dünner als 0,0004 cm auswalzen. Im Gegensatz zu früher wurden nun die Bleche (140 × 42 mm) mäanderförmig in einen einzigen Streifen geschnitten und auf einen L-förmigen Träger dachartig mit einem Firstwinkel von 60° aufgespannt. Der Heizkörper besteht dann aus 8 nebeneinanderliegenden an den Enden verbundenen Streifen in je 2 mm Abstand, und zwei Zuleitungen von 2 mm Breite. Die Folien selbst liegen auf 0,2 mm dicken, zwischen 2 Trägern ausgespannten Glaskapillaren auf. Die Korrektion Heizkörper/Glas, die bei der Mäanderform neu auftritt, bleibt mit 0,1 v. T. weit innerhalb der Fehlergrenze und ist zu vernachlässigen. Die zweckmäßige Mäanderform setzt, da nur zwei Zuleitungen für den Heizstrom nötig sind, den Fußverlust wesentlich herab. Ebenso wird der Widerstand der Heizkörper fast verzehnfacht, wodurch auch elektrische Korrekturen der Außenwiderstände kaum noch in Betracht kommen. Unter Berücksichtigung aller bei Widerstandsmessungen üblichen Vorsichtsmaßregeln wurde der Widerstand der Heizkörper bei 17° C bestimmt.

Der Widerstand des Heizkörpers in der Ölflasche beträgt 39,93 Ohm in der Meßflasche 37,03 Ohm. Diese Bestimmung ist auf 0,3 v. T. genau.

III. Der Differentialausschlag. Luft-Normiermessungen

1. Grundsätzliches

Das Prinzip der Differentialmethode verlangt, daß bei gleich großem Volumen der beiden Gasflaschen bei Beheizung des gleichen Gases mit gleichen Heizenergien das Differentialmanometer völlig in Ruhe bleibt. Dies ist in praxi jedoch nicht der Fall. Es gelingt auch nicht durch Variation des Volumens oder der Heizenergien eine Stelle des völligen Nullbleibens des D.M. zu finden. Trägt man den Ausschlag gegen die Zeit in ein Diagramm ein, so erhält man keine einfache Kurve (Fig. 2).

Die folgenden Fragen, der Hauptgegenstand dieser abschließenden Arbeit, sind grundlegend für die ganze Methode:

Wann besteht gleicher Druckzuwuchs in beiden Flaschen?

Welche Form der Manometerkurve, welche ausgezeichnete Stelle von ihr und welcher Zeitpunkt sind maßgebend?

Ist es für Druckgleichheit beider Flaschen notwendig, daß der zur C_v -Messung benützte Teil des D.A. auf der Nulllinie liegt?

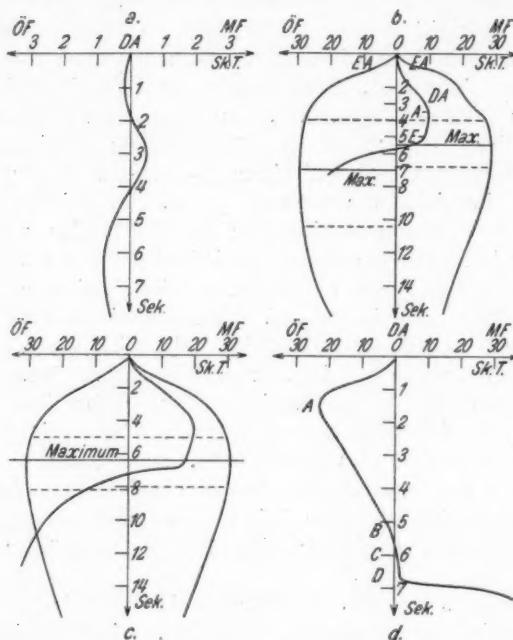


Fig. 2. Bei Feststellung der Einzelausschläge wird immer mit viel geringerer Vergrößerung gearbeitet. Dies ist bei Beurteilung der Kurven zu beachten

Die Form läßt sich nur wenig variieren und hängt in erster Linie ab von der Natur des verwendeten Gases. Zweitens aber hängt die Form des D.A. auch von Form und räumlicher Stellung des Heizkörpers im Innern der Gasflaschen ab.

Dieser letzteren Abhängigkeit bedient man sich, wenn man ein Gas zu messen hat, dessen Differentialausschlag wesentlich verschieden von dem des Normergases ist. Es gelingt in den meisten Fällen durch geeignete Anordnung der Heizkörper vergleichbare D.-Ausschläge zu erhalten.

Der Zeitpunkt (und damit die Stelle des D.A., die als Kriterium für Druckgleichheit in beiden Flaschen gewählt wurde), lag nach

früheren Messungen [Trautz und Blum (13)] da, wo sich die Maxima der Einzelausschläge möglichst symmetrisch überdecken (vgl. Fig. 3c). In diesem Bereich muß sich aber eine charakteristische Stelle des D.A. befinden, wenn man eine auch nur annähernd genügende Reproduzierbarkeit der Messungen verlangt. Diese charakteristische Stelle muß außerdem so empfindlich sein, daß Volum- oder Widerstandsverhältnisänderung in der Größe von 0,5 v. T. bemerkbar sind.

Das Hauptkriterium läßt sich aber aus der Methode selbst entnehmen. Setzt man voraus, daß das Ohmsche Gesetz für den sehr kurzen Sekundärstromstoß und für die dünnen Heizfolien gilt, so kann man aus den gemessenen Widerständen der Heizkörper die freiwerdende Energie berechnen. Macht man das auf Wandverlust korrigierte Energieverhältnis (13) gleich dem Volumverhältnis der Flaschen oder umgekehrt, so muß der Differentialausschlag der Nullstellung entsprechen.

2. Experimentelle Maßnahmen zur Erzielung eines geeigneten Differentialausschlags

Mit der aus dem Energieverhältnis in der oben angegebenen Weise berechneten Ölstellung erhält man Ausschläge des Differentialmanometers wie sie Fig. 2b zeigt. Man sieht, daß weder die Einzelausschläge, noch der Differentialausschlag die prinzipiell geforderten Eigenschaften besitzen. Die Maxima der Einzelausschläge decken sich keineswegs, wie auch keine charakteristische Stelle des D.A. auf der Nulllinie, ja nicht einmal im Bereich des Maximums der Einzelausschläge liegt. Der Nullschnitt in der 6. Messekunde ist viel zu steil, um die gewünschte Genauigkeit der Messung zu erhalten.

Zur Erzielung eines geeigneten Differentialausschlags wurden verschiedene apparative Änderungen versucht.

a) Manometer

Weder die Erhöhung der Ablesegenauigkeit durch Verwendung stärkerer Vergrößerung am Ablesemikroskop, noch die Variation des Knickwinkels des Manometers, wie auch die Veränderung der Flüssigkeitssäule im Manometer selbst führten zu einem brauchbaren Ergebnis.

Ebenso hatte eine Veränderung der Druckzuleitungsrohre zum Manometer keinen wesentlichen Einfluß auf den D.A.

b) Stellung der Heizkörper in den Flaschen

Erst durch Tiefersetzen des Heizkörpers in der Meßflasche um 14 cm gelang es, die Maxima der Einzelausschläge symmetrisch über-

V
2
2
1
9
3
5
XUM

einanderzulagern (Fig. 2c). Damit war auch eine charakteristische Stelle des Differentialausschlags, nämlich die Schleppung zwischen Sek. 4,4 bis Sek. 6,4, in den Bereich der Maxima der Einzelausschläge gerückt.

e) Der Formfaktor

Legt man nun durch Veränderung des Ölinhaltes der Ölflasche die Schleppung des Differentialausschlags auf die Nulllinie, so stimmen das Volumverhältnis und das unter Berücksichtigung der Wärmeverlustkorrekturen aus den elektrischen Daten berechnete Energieverhältnis nicht überein. Es ist naheliegend anzunehmen, daß die Korrekturen nicht stimmen. Die Differentialmethode gestattet durch einfaches Vertauschen der beiden Flaschen solche Fehlberechnungen auszuschalten. So konnte u. a. gezeigt werden, daß die Öloberfläche selbst (in der Ölflasche grenzt doch ein großer Teil des Gases an Öl) die Korrektionsbeträge nicht merkbar ändert. Auf dem gleichen Wege konnte man auch nachweisen, daß ein zur Kühlung der Apparatur in der Meßflasche eingebauter Kupferzylinder trotz seines vom Öl verschiedenen Wärmeeinströmungsvermögens durch die O/V-Korrektion erfaßt wurde.

Auf Grund aller vorhergegangenen Versuche, kann man annehmen, daß in den Flaschen tatsächlich die aus den Widerstandsverhältnissen zu berechnende Energie frei wird, daß aber das Differentialmanometer aus Ursachen, die in der Ölflasche zu liegen scheinen, bei Druckgleichheit in beiden Flaschen die Schleppung nicht auf Null erscheinen läßt. Um die Größe der Abweichung festzulegen, wurde bei vorgegebenem Energieverhältnis das Volumverhältnis so gewählt, daß das Ende der Schleppung auf Null fällt. Auf diese Weise wurde das ganze Flaschenvolumen durchgeglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kurve 1 in Fig. 3 festgehalten.

Man macht dabei die Voraussetzung, daß die berechneten Energieverhältnisse stimmen. Diese Annahme ist berechtigt, denn wenn tatsächlich die Energieverhältnisse nicht stimmten, dann müßte beim Übergang von Serien- zur Parallelschaltung, wo doch die Stromstärkebeanspruchung der einzelnen Heizkörper geändert wird, diese allenfalls vorhandene Unstimmigkeit sofort stark in Erscheinung treten. Dies ist bisher niemals beobachtet worden; vermutlich auch deswegen, weil der Temperaturkoeffizient unseres Heizkörpermaterials sehr gering ist. Dieser beträgt nach Max Trautz und Otto Trautz (18) $< 0,0004/\text{Grad}$.

Das „Eichen“ mit den Luft/Luftmessungen ist nur dann zulässig und auch für Messungen fremder Gase zu verwenden, wenn es sich bei den beobachteten Abweichungen von der Nullage erstens um

einen Effekt handelt, der nur in der Ölflasche seine Ursachen hat und zweitens von der Art des darin verwendeten Gases unabhängig ist. Wenn die Ursachen allein in der Ölflasche liegen, dann ist die zweite Forderung überflüssig, da die Ölflasche immer nur Luft enthält.

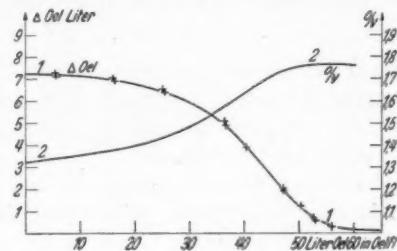


Fig. 3

Vergleicht man in Fig. 3 die Kurve 1 mit Kurve 2, dem O/V-Verhältnis als Funktion der eingefüllten Ölmenge, so vermutet man einen Zusammenhang zwischen den beiden einander ähnlichen Kurven.

Zwischen der neuen Volumkorrektion, wie wir die Abweichung vorläufig bezeichnen wollen, und dem Verhältnis in der Ölflasche, dem Gesamtvolum der Meßflasche zeigt sich die Beziehung:

$$\Delta \text{Öl} = \frac{\text{Gesamtvol. d. Ölflasche}}{4} \left(0,98 - \frac{\left(\frac{O}{V}\right)_L}{\left(\frac{O}{V}\right)_M} \right).$$

O/V_L ist das laufende in der Kurve 2 dargestellte O/V-Verhältnis der Ölflasche.

Diese Formel gibt die Abweichung auf 1 v. H. genau wieder, und hat nur die Aufgabe, uns ein Bild zu geben von den vermuteten Ursachen der Nullabweichung.

Die durch die plötzliche Wärmeentwicklung an den Heizkörpern hervorgerufene Temperaturerhöhung erzeugt eine Druckwelle, die sich etwa kugelförmig ausbreitet. An den Wänden wird die Welle wieder reflektiert und so kann man sich erklären, daß der eigentliche Druckstoß auf das Manometer später wirkt, als in der anderen Flasche. Die Abmessungen der beiden Gasflaschen sind außerdem so groß (1,5 m hoch), daß auch Schallinterferenzen in Frage kommen können. Durch Einfüllen von Öl in die Ölflasche wird der Abstand zweier Reflexionswände variiert, ebenso wird auch das Volumen und die Oberfläche in der Ölflasche geändert und so ist es nicht verwunder-

lich, daß man eine so einfache Beziehung zwischen der Verzögerung des Nullausschlags, und der damit verbundenen Nullabweichung und den O/V-Verhältnissen der Ölflasche findet.

IV. Die spezifische Wärme von Argon und Luft

1. Messungen

Nachdem durch Luft/Luftmessungen sämtliche experimentellen Fehlerquellen eingehend behandelt wurden, ist es zweckmäßig, dem bei der Begründung der Methode gefaßten Plan zu folgen, die Messungen auf Edelgas zu beziehen.

Das Bezugsgas Argon hat uns die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. in sehr reiner Form (Stickstoffgehalt < 1 v. T.) zur Verfügung gestellt. Die Analyse des Gases wurde mit der Stock-Ritterschen (9) Gaswaage ausgeführt. Die Genauigkeit der Analysen ist mit Sicherheit mindestens $\pm 0,3$ v. T.

Die erhaltenen C_v -Meßgasrohwerte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Nr.	Temperatur	Schaltung	$C_v \cdot M_{\text{roh.}}$	Analyse	$C_v \cdot A_{\text{roh.}}$
I	17,0	S	3,159 ₁	95,05 %	3,030 ₄
		P	3,163 ₃		3,034 ₄
II a	16,2	S	3,054 ₂	99,16	3,032 ₉
		P	3,057 ₅		3,035 ₄
II b	16,1	S	3,045 ₃	99,20	3,025 ₆
		P	3,048 ₅		3,028 ₇
III	16,4	S	3,053 ₉	99,11	3,030 ₄
		P	3,058 ₈		3,035 ₃

Tab. 2 enthält alle Werte mit Angabe der Reinheit des Meßgases. Der Rest wird als Luft in Rechnung gesetzt. Dies ist berechtigt, da bei der hohen Reinheit des gelieferten Bombengases, nur Verunreinigung durch Luft (bei Öffnen der Meßflasche gegen Atmosphäre, wie es bei unseren Messungen mehrfach erforderlich ist) in Frage kommt.

Der Berechnung zugrunde gelegt als Normierwert ist ein von M. Trautz und H. Blum (13) diskutierter Luftwert:

$$C_v \text{-Luft}_{18^\circ} = 4,957 \text{ cal/grad bei } 1 \text{ at.}$$

Seine heute noch vorhandene Unsicherheit ist mit ± 1 v. T. wohl sicher geschätzt. Korrigiert man diesen Luftwert mit der Berthelotschen Zustandsgleichung auf $v = \infty$, so erhält man als Luftbezugswert $C_{v=0} = 4,953 \text{ cal/Grad bei } 20^\circ \text{ C.}$

2. Die Korrekturen¹

Die Wandverlustkorrektion wird nach den in früheren Arbeiten (15, 17, 18) gegebenen Methoden berechnet. Die verschiedenen O/V-Verhältnisse der Normier- und Meßstellungen bedingen eine verschiedene Wandverlustkorrektion Δw . Die O/V-Verhältnisse und die damit errechneten Wandverlustkorrekturen für die einzelnen Meßreihen enthält Tab. 3.

Tabelle 3

$(O/V)_0$

Nr.	Normier	Meß	Δw
I	1,35	1,59	- 12,0 v. T.
II a	1,35	1,63	- 10,8
II b	1,41	1,68	- 10,3
III	1,35	1,63	- 10,8

Die so erhaltenen Wandverlustkorrekturen sind infolge der Ungenauigkeit der Wärmeverlustbestimmungen um $\pm 1,5$ v. T. unsicher.

a) Der Rohrverlust Δr

Er wird nach einer bei M. Trautz und O. Trautz (18) abgeleiteten Formel berechnet, ist für alle Messungen $\pm 0,5$ v. T., fällt also in die Fehler der übrigen Korrekturen.

b) Der Fußverlust ΔF

Durch die Neukonstruktion der Heizkörper hat sich diese Korrektion gegen frühere Messungen von - 4 v. T. auf - 1 v. T. vermindert. Diese Sicherheit beträgt $\pm 0,5$ v. T.

c) Der Strahlungsverlust

Er errechnet sich nach Trautz u. Blum (13) zu -4 ± 2 v. T.

3. Endgültige Werte

Die korrigierten C_v -Werte sind folgende:

Tabelle 4

Nr.	Temp.	Schaltg.	$C_v \cdot A_{\text{roh.}}$	Korrekt.	$C_{v_{v=\infty}} \cdot \text{Argon}_{\text{rein.}}$
I	17,0	S	3,030 ₃	17,3	2,980
		P	3,034 ₄		
II a	16,2	S	3,032 ₀	16,1	2,985
		P	3,035 ₃		
II b	16,1	S	3,025 ₆	15,6	2,980
		P	3,028 ₇		
III	16,4	S	3,030 ₄	16,1	2,984
		P	3,035 ₈		

Diese Werte für C_v -Argon wurden gewonnen indem man sich auf den Luftwert 4,957 bei 1 at, bzw. 4,953 bei $v = \infty$ bezog. Legt man umgekehrt für Argon den gastheoretischen Wert von 2,979 zugrunde, so kann man sachgemäß den Luftwert berechnen, da mit unserer Methode ja nur das Verhältnis Luft zu Argon gemessen wurde. Man erhält dann für Luft folgende Werte:

Tabelle 5

Nr.	Temp. in °C	C_v -Argon ($v = \infty$)	C_v -Luft ($v = \infty$)
I	17,0	2,980	4,956
II a	16,2	2,985	4,947
II b	16,1	2,980	4,956
III	16,4	2,984	4,949
Mittel:	16,4	2,982	4,951

Die Werte unterscheiden sich untereinander um 1,7 v. T. Die Sicherheit unserer Messungen ist aber wohl kaum höher als ± 2 v. T., da die Wärmeleitkorrekturen nicht genauer bekannt sind. Der Fußverlust konnte zwar experimentell erniedrigt werden, der Wandverlust ist mit $\pm 1,5$ v. T., der Strahlungsverlust mit ± 2 v. T. unsicher.

4. Vergleich mit Werten anderer Autoren

1. Die ersten Absolutwerte mit unserer Methode wurden 1930 von M. Trautz und F. Kaufmann (17) angegeben. Unter Bezugnahme auf Luft = 4,987 cal/grad wurde Argon berechnet zu

$$\text{Argon}_{v=\infty} = 2,999 \text{ cal/grad.}$$

Bezieht man sich umgekehrt auf den gastheoretischen Wert von Argon, so erhielt man für Luft

$$\text{Luft}_{v=\infty} = 5,955 \text{ cal/grad.}$$

Diese Werte sind um 1 v. T. höher als die neuen von uns gemessenen Werte. Also noch innerhalb der Meßfehler.

Ebenso liegt der von M. Trautz und H. Blum (13) nach Messungen von Scheel und Heuse (6), (7), (8) diskutierte Wert noch innerhalb der Fehlergrenze. Zwischen der spektroskopischen Bestimmung und dem direkten Experiment besteht aber immer noch eine ungeklärte Diskrepanz, die wir jetzt anführen wollen.

Rein bandenspektroskopisch hat Hr. Ader (1) unter Berücksichtigung der anharmonischen Molekülschwingung bei 20° einen $C_{v_{v=\infty}}$ -Wert für Luft zu 4,962 berechnet ($R = 1,986$). Unserm neuen experimentell bestimmten Wert gegenüber ist dieser Wert um 2,2 v. T. zu hoch. Dieser Wert liegt gerade noch an der Grenze unserer

Fehler, um so mehr, als wir bei einer um 4° tieferen Temperatur gemessen haben.

Neuere Messungen von C_v -Luft, aus der Literatur zu entnehmen, enthält jetzt die folgende Tab. 6:

Tabelle 6
Zusammenstellung gemessener Luftwerte

	Jahr	$t^{\circ}\text{C}$	$C_{v_{v=\infty}}$	$C_{v_{v=\infty}} \text{ } 20^{\circ}\text{C}$
1. Scheel u. Heuse (9)	1913	20	4,968	4,968
2. Hebb (5)	1919	0	4,955	4,968
3. Brinkworth (2)	1925	17	4,948	4,949
4. Cornish u. Eastman (3) .	1928	24	4,956	4,955
5. Eucken u. v. Lüde (4)	1929	20	4,958	4,958
6. Trautz u. Kaufmann (17)	1930	20	4,955	4,955
7. Trautz u. Ader (1) (Spektr.)	1934	20	4,962	4,962
8. Trautz u. Reichle	1934	16	4,951	4,952
9. (Trautz u. Blum)	1933	20	(4,953)	(4,953)

Der eingeklammerte Wert ist nicht gemessen, sondern auf Grund der in der Literatur vorhandenen Luftwerte als wahrscheinlich angenommen. In der letzten Spalte sind alle Werte auf 20°C umgerechnet. Für das kleine Temperaturintervall von 17° bis 24° können wir mit hinreichender Genauigkeit die Formel für Luft $c_p = 0,2405 + 0,0000095 t$ benützen.

Da wir unseren Messungen die Genauigkeit von ± 2 v. T. zuschreiben dürfen, fallen die meisten Werte in der Tabelle mit unseren zusammen. Das jahrelange Bemühen um die Kritik unserer Methode ist mit dieser Arbeit abgeschlossen. Wenn auch nur ein Fünftel der anfangs erhofften Genauigkeit, also ± 2 v. T. jetzt angegeben wird, so haben doch unsere Angaben einen sehr hohen Grad von Sicherheit erreicht.

Zusammenfassung

1. Es wird eine elektrische Schaltung und Anlage beschrieben, welche zur Heizung einer Gasmasse durch einen Sekundärstromstoß bei der Messung von C_v nach der elektrischen Differentialmethode dient.

2. Es wird ein neuer Heizkörper aus mäanderförmigen Streifen mit sehr kleinen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes beschrieben. Einige Wärmeverluste konnten durch geeignete Anordnung der Heizbänder vermieden werden.

3. Durch Messungen Luft gegen Luft konnte diejenige Form des Differentialausschlags gefunden werden, die wirkliche Druckgleichheit in beiden Flaschen anzeigt. Die noch verbleibende Volumkorrektion der Ölflasche kann durch einen Formfaktor erfaßt werden.

1
9
3
5

4. Nach Vergleich der in der Literatur vorhandenen Werte mit den von uns experimentell bestimmten Werten wird für die Molarwärme der Luft folgender Wert angegeben, gestützt auf die Annahme gastheoretisch idealen C_v -Wertes für Argon = 2,979:

C_v -Luft = 4,951 cal/grad \pm 2 v. T. bei 16° C und Reduktion auf $v = \infty$. Wie die Überschreitung dieses Zahlenwertes um 2,2 v. T. durch das spektroskopisch berechnete C_v und die um 3,4 v. T. durch das Scheel-Heusesche C_v auf die Fehler in diesen drei Zahlwerten zu verteilen sei, bleibt offen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit schulden wir besonderen Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg, der I. G. Farbenindustrie A.G., der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth und der Platinschmelze Heraeus in Hanau.

Literatur

- 1) H. Ader, Ztschr. f. Physik **89**, S. 1. 1934.
- 2) J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, S. 510. 1925.
- 3) R. E. Cornish u. E. D. Eastman, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, S. 627. 1928.
- 4) A. Eucken u. K. v. Lüde, Ztschr. Phys. Chem. (B) **5**, S. 413. 1929.
- 5) T. C. Hebb, Phys. Rev. **20**, S. 89. 1905; **14**, S. 74. 1919.
- 6) W. Heuse, Ann. d. Phys. [4] **59**, S. 86. 1919.
- 7) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. [4] **37**, S. 79. 1912.
- 8) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. [4] **40**, S. 473. 1913.
- 9) A. Stock u. G. Ritter, Ztschr. Phys. Chem. **119**, S. 333. 1926.
- 10) E. Leonhardt, Inaug.-Diss. Heidelberg 1926.
- 11) H. Scheuermann, Inaug.-Diss. Heidelberg 1927.
- 12) M. Trautz, Ann. d. Phys. [4] **83**, S. 457. 1927.
- 13) M. Trautz u. H. Blum, Ann. d. Phys. [5] **16**, S. 362. 1933.
- 14) M. Trautz u. O. Grosskinsky, Ann. d. Phys. [4] **67**, S. 462. 1922.
- 15) M. Trautz u. M. Gürsching, Ann. d. Phys. [5] **4**, S. 985. 1930.
- 16) M. Trautz u. K. Hebbel, Ann. d. Phys. [4] **74**, S. 285. 1924.
- 17) M. Trautz u. F. Kaufmann, Ann. d. Phys. [5] **5**, S. 581. 1930.
- 18) M. Trautz u. O. Trautz, Ann. d. Phys. [4] **86**, S. 1. 1928.
- 19) M. Trautz u. A. Zürn, Heraeus-Festschrift 1920. S. 115.

Rostock, Chem. Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Januar 1935)

Über die Struktur der Wasserstofflinien¹⁾

Von K. Bechert und J. Meixner

(Mit 2 Figuren)

Zusammenfassung

Zwischen H und D kann bei der jetzigen Meßgenauigkeit kein Unterschied in der Feinstruktur bestehen. Die Berücksichtigung des relativistischen Anteils der Kernmitbewegung liefert auch wellenmechanisch die Darwinsche Massenkorrektur und die bekannte Hyperfeinstrukturaufspaltung, die bereits von Fermi mit dem Modell des ruhenden Kerns mit magnetischem Moment berechnet wurde. Ein experimenteller Nachweis der Hyperfeinstruktur ist so lange unmöglich, als die Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst werden kann, denn die Schwerpunkte der Feinstrukturkomponenten werden durch die Hyperfeinstruktur nicht verschoben.

§ 1. Einleitung

Nach Houston und Hsieh²⁾, Williams und Gibbs³⁾, Kopfermann⁴⁾ stimmt die gemessene Aufspaltung der Linien der Balmerserie des Wasserstoffs nicht mit der Sommerfeldschen Theorie überein. Nach den Messungen ist beim leichten Isotop der Abstand $\Delta\nu$ zwischen den zwei stärksten Komponenten des Feinstrukturdubletts um 4—6% kleiner als nach der Theorie, beim schweren Isotop um rund 2%. Dieser Befund spricht dafür, daß es sich um einen von der Masse des Kerns abhängigen Effekt handelt. Es lag also nahe anzunehmen, daß durch genauere Berücksichtigung der Kernmitbewegung, als es bisher geschah, die Beobachtungstatsachen erklärt werden könnten. Wir sagen genauer, denn beim Vergleich der Sommerfeldschen Theorie mit der Erfahrung wird ja in der Rydbergkonstanten bereits die Kernmitbewegung berücksichtigt, indem man R_H bzw. R_D an Stelle von R_∞ (unendlich schwerer Kern) einsetzt. Ferner hat Darwin⁵⁾ die Kernbewegung

1) Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit wurde am 26. Januar 1935 auf der Gautagung in Frankfurt a. M. vorgetragen.

2) W. V. Houston u. Y. M. Hsieh, Phys. Rev. 45, S. 263. 1934.

3) R. C. Williams u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. 45, S. 475. 1934.

4) H. Kopfermann, Naturw. 22, S. 218. 1934.

5) C. G. Darwin, Phil. Mag., Ser. VI, 39, S. 537. 1920.

mit den Hilfsmitteln der älteren Quantentheorie behandelt und gefunden, daß sie nur eine von den Quantenzahlen l und j unabhängige Termverschiebung bewirkt, also für die Struktur der Linien ohne Belang ist. Darüber hinaus besteht aber nach unseren heutigen Kenntnissen die Möglichkeit, daß der Kern auch die l - und j -Aufspaltung vermöge seines Spins und seiner Masse beeinflußt.

Wir schätzen zunächst die Größenordnung des zu erwartenden Effektes ab. Die Feinstruktur ohne Mitbewegung gibt in der Energie eine Korrektur von der Größenordnung $\frac{(\alpha Z)^2}{n} \cdot W^0$, wo α = Feinstrukturkonstante, Z = Kernladung, n = Hauptquantenzahl, W^0 = Balmerterm; also

$$W = W_\infty^0 \left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n} \cdot a_1 \right);$$

der Index ∞ bedeutet unendlich schweren Kern.

Mit Kernbewegung wird man bekommen

$$W = W^0 \left\{ 1 + \frac{(\alpha Z)^2}{n} \left(a_1 + a_2 \cdot \frac{m}{M} \right) + \text{höhere Glieder} \right\};$$

m und M sind Elektronen- und Kernmasse. Die nach den Beobachtungen nötige Korrektur ist etwa 5% für H , also müßte $\frac{a_2}{1838} \approx \frac{a_1}{20}$ sein; beachtet man noch, daß das Proton ein magnetisches Moment von 2,5 [nach Stern¹⁾] oder gar 3,25 [nach Rabi²⁾] Kernmagnetonen hat, so wird a_2 noch einen Faktor 3 enthalten und die Störungsrechnung muß in dem Glied mit m/M einen Faktor von der Größenordnung 30 liefern. Obwohl die Hoffnung auf ein solches Resultat sehr gering war, haben wir die Rechnung doch unternommen, weil sie theoretisch die einzige Möglichkeit gibt, eine *Verschiedenheit* in der Aufspaltung von der verlangten Größenordnung bei H und D zu deuten. Denn auch die Strahlungsdämpfung, die gelegentlich für die Abweichung von Sommerfelds Theorie verantwortlich gemacht wird³⁾, kann keine Differenz in den Aufspaltungen zwischen H und D von der beobachteten Größenordnung erzeugen. Sie liefert nämlich eine Energiekorrektur von der Ordnung $\alpha^3 Z^2 \cdot W^0$ ohne Kernbewegung, also mit Kernbewegung eine Korrektur von der Form

$$W^0 \alpha^3 Z^2 \left(a_3 + a_4 \cdot \frac{m}{M} \right),$$

1) R. Frisch u. O. Stern, *Ztschr. f. Phys.* **85**, S. 4. 1933.

2) I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg u. J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **46**, S. 157. 1934.

3) Vgl. z. B. Houston-Hsieh, a. a. O. S. 272.

das ist ein noch um den Faktor α kleinerer *Masseneffekt* als derjenige, den wir hier berechnen wollen.

Bei unserer Rechnung ergibt sich aber, daß a_s/a_i im günstigsten Fall ≈ 12 wird, während nach den obigen Bemerkungen 90 erforderlich wäre. Im ganzen bekommen wir erstens die Darwinsche Massenkorrektur und zweitens die Hyperfeinstrukturaufspaltung, wie sie von Fermi¹⁾ für den Fall des ruhenden Kerns mit magnetischem Moment bereits angegeben wurde. Das letztere zeigt, daß die Wirkung der Kernmitbewegung auf die (l, j) -Aufspaltung lediglich in der Hyperfeinstruktur besteht. Die Feinstrukturterme spalten also bei H einfach in zwei sehr benachbarte Niveaus auf. Für die beobachtbare Linienstruktur macht das gar nichts aus, denn man kann zeigen, daß der Intensitätsschwerpunkt *jeder* der Feinstrukturkomponenten an seiner Stelle bleibt.

Im ganzen ist festzustellen, daß jedenfalls die experimentell gefundene *verschiedene* Abweichung von Sommerfelds Formel bei entsprechenden H - und D -Linien theoretisch ganz unerklärbar ist. Nach Abschluß unserer Rechnungen bekamen wir die neue Arbeit von Spedding, Shane und Grace²⁾ zu sehen, die auch experimentell keinen Unterschied zwischen H - und D -Linien finden können. Aber auch die von Houston und Hsieh und anderen gemessene „Verengerung“ der Wasserstofffeinstruktur gegenüber der Theorie konnte von den zuletzt genannten Autoren nicht bestätigt werden. Nach unserer Rechnung ist in der Tat kein solcher Effekt zu erwarten, doch bemerken wir ausdrücklich, daß wir den Einfluß der Strahlungsdämpfung in unseren Rechnungen vernachlässigt haben.

§ 2. Die Breitsche Differentialgleichung

Die folgenden Rechnungen beziehen sich zunächst nur auf H . Als Ausgangsgleichung benutzen wir die Breitsche Differentialgleichung³⁾ für Kern und Elektron.

$$(1) \quad \left\{ H U \equiv \left\{ -(\beta^I m + \beta^{II} M) c^2 - c (\vec{\alpha}^I \vec{p}^I) - c (\vec{\alpha}^{II} \vec{p}^{II}) - \frac{Ze^2}{r} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{Ze^2}{2r} \left((\vec{\alpha}^I \vec{\alpha}^{II}) + \frac{(\vec{r} \vec{\alpha}^I) (\vec{r} \vec{\alpha}^{II})}{r^2} \right) \right\} U = E U. \right.$$

1) E. Fermi, Ztschr. f. Phys. **60**, S. 320, 1930.

2) F. H. Spedding, C. D. Shane u. N. S. Grace, Phys. Rev. **47**, S. 38.

1935.

3) G. Breit, Phys. Rev. **34**, S. 553, 1929; vgl. Bethes Artikel im Handbuch Geiger-Scheel, 2. Aufl. Bd. 24/1. S. 375.

Darin beziehen sich die oberen römischen Indizes auf die zwei Teilchen, I auf das Elektron, II auf den Kern; die β und α sind Matrizen, die wir so wählen, wie sie bei Bethe angegeben sind (Handbuch S. 301); $r^{I\ II} = r^I - r^{II} = \mathbf{r}$ mit dem Betrag r ist der gegenseitige Abstand von Kern und Elektron, Z ist die Kernladung. Die Funktion U hat 16 Komponenten U_{11} bis U_{44} ; die Reduktion auf die vier größten Komponenten U_{33} bis U_{44} liefert das Ergebnis¹⁾

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{mit } H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5, \\ H_0 = (m + M) c^2 + \frac{\mathbf{p}^{I^2}}{2m} + \frac{\mathbf{p}^{II^2}}{2M} - \frac{Ze^2}{r}; \\ H_1 = -\frac{\mathbf{p}^{I^4}}{8m^3c^2} - \frac{\mathbf{p}^{II^4}}{8M^3c^2}; \\ H_2 = \frac{Ze^2}{2mMc^2} \left\{ \frac{1}{r} (\mathbf{p}^I \mathbf{p}^{II}) + \frac{1}{r^3} (\mathbf{r} (\mathbf{r} \mathbf{p}^I), \mathbf{p}^{II}) \right\}; \\ H_3 = -\frac{Ze^2\hbar}{4c^4} \frac{1}{r^3} \left\{ 2 \frac{(\mathbf{r} [\mathbf{p}^{II} \vec{\sigma}^I])}{mM} - 2 \frac{(\mathbf{r} [\mathbf{p}^I \vec{\sigma}^{II}])}{mM} - \frac{(\mathbf{r} [\mathbf{p}^I \vec{\sigma}^I])}{m^2} \right. \\ \left. + \frac{(\mathbf{r} [\mathbf{p}^{II} \vec{\sigma}^{II}])}{M^2} \right\}; \\ H_4 = \frac{Ze^2\hbar i}{4c^2} \frac{1}{r^3} \left\{ (\mathbf{r} \mathbf{p}^I) - \frac{(\mathbf{r} \mathbf{p}^{II})}{M^2} \right\}; \\ H_5 = -\frac{Ze^2\hbar^2}{4mMc^2} \frac{1}{r^5} \left\{ (\vec{\sigma}^I \vec{\sigma}^{II}) - 3 \frac{(\mathbf{r} \vec{\sigma}^I) (\mathbf{r} \vec{\sigma}^{II})}{r^2} \right\}. \end{array} \right.$$

Die Bedeutung von H_0 bis H_5 ist bei Bethe nachzulesen, $\vec{\sigma}^I$, $\vec{\sigma}^{II}$ sind die Paulischen Spinmatrizen, z. B. $\sigma_x^I = -i \alpha_y^I \alpha_z^I$ und zyklische Gleichungen. Für S -Terme muß genauer eliminiert werden, vgl. § 3. Der Ansatz (2) entspricht einem Proton mit dem magnetischen Moment von einem Kernmagneton; wenn wir das experimentelle Ergebnis von Stern und anderen in Rechnung setzen, was wir tun wollen, so ist in H_3 und H_5 an Stelle von $\vec{\sigma}^{II}$ zu schreiben $b \vec{\sigma}^{II}$, wo b die Zahl der Kernmagnetonen des Protons bedeutet. Eine solche Veränderung der Gl. (2) liegt zwar nicht im Sinn der Ableitung aus Gl. (1), ist aber erlaubt, denn Gl. (1) beachtet die innere Struktur der wechselwirkenden Teilchen nicht und außerdem entspricht Gl. (2) der Paulischen Theorie der Spinkräfte, in der ja beliebige Kernmomente eingesetzt werden können. Schließlich ist

1) Es stimmt genau mit dem von G. Breit überein bis auf einen Vorzeichenunterschied in H_4 , der sich auch bei Bethe S. 377 wiederfindet.

der Faktor b für den Vergleich mit der Erfahrung hier ganz unwesentlich, denn die Aufspaltung wird so klein, daß es auf die Größe von b gar nicht ankommt.

§ 3. Umordnung von H

Wir rechnen mit ruhendem Schwerpunkt und setzen also

$$(3) \quad p^I = -p^{II} = p.$$

Die Hamiltonfunktion H der Gl. (2) enthält die ersten Glieder einer Entwicklung nach Potenzen von $(\alpha Z)^2$; da wir uns nur für Glieder bis $W^0 \cdot (\alpha Z)^2 \cdot \frac{m}{M}$ einschließlich interessieren, können wir in H alle Glieder weglassen, die $1/M^2$ oder $1/M^3$ enthalten, d. h. das zweite Glied in H_a und jeweils das letzte Glied in H_s und H_e .

Wir zerlegen jetzt H in drei Teile H_a , H_b , H_e . Den ersten Teil H_a wählen wir so, daß er die Energie des Diracschen Einkörperproblems, aber mit der Rydbergkonstanten R_H liefert, d. h. mit der resultierenden Masse

$$(4) \quad \mu = \frac{m M}{m + M}$$

an Stelle von m . Als zweiten Teil H_b fassen wir alle noch übrigen Glieder zusammen, welche $\vec{\sigma}^{II}$ nicht enthalten. Dabei bekommen wir den Energieanteil, der über die elementare Massenkorrektur in H_a hinausgeht, aber keine Spinwirkungen enthält. Dieser Teil liefert genau die Darwinsche Massenkorrektur. Der dritte Teil H_e gibt die Wirkung des Kernspins, der in unserer Schreibweise zwangsläufig mit der Kernbewegung gekoppelt ist; sein Anteil würde verschwinden für $\frac{m}{M} \rightarrow 0$. Das ist ein gewisser Unterschied zur üblichen Auffassung der Hyperfeinstruktur. Wir haben

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_a = (m + M)c^2 + \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{p^4}{8\mu^2 c^2} + \frac{Ze^2 \hbar}{4\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} (\tau [p \vec{\sigma}^I]) \\ \quad + \frac{Ze^2 \hbar i}{4\mu^2 c^2} \frac{1}{r^3} (\tau p); \end{array} \right.$$

$$(6) \quad H_b = \frac{1}{2mMc^2} \left\{ \frac{3}{4} \frac{p^4}{m} - \frac{Ze^2}{r} \left(p^2 + \frac{1}{r^2} (\tau (\tau p), p) \right) - \frac{Ze^2 \hbar i}{r^3} (\tau p) \right\};$$

$$(7) \quad H_e = \frac{Ze^2 \hbar b}{4mMc^2} \frac{1}{r^5} \left\{ 2 (\tau [p \vec{\sigma}^{II}]) - \hbar (\vec{\sigma}^I \vec{\sigma}^{II}) + 3 \hbar \frac{(\tau \vec{\sigma}^I)(\tau \vec{\sigma}^{II})}{r^3} \right\}.$$

Die Summe $H_a + H_b + H_e$ stimmt bis auf höhere Potenzen von m/M , die wir ohnehin vernachlässigen, mit dem H der Gl. (2) überein.

Für die Berechnung der Energiewerte der S-Terme genügt die Näherung der Gl. (2) nicht. Aus der Paulischen Theorie ist diese Schwierigkeit bekannt; sie kommt in H_a für das vorletzte Glied in Frage, denn $\frac{1}{r^3}$ divergiert für $l = 0$. Durch genauere Elimination findet man von Gl. (1) ausgehend im vorletzten Glied statt $1/r^3$ einen Ausdruck, dessen wellenmechanischer Mittelwert endlich bleibt. Dann verschwindet aber das ganze Glied für $l = 0$ wegen des Faktors $(\mathbf{r} [\mathbf{p} \vec{\sigma}^I])$, womit die Konvergenzschwierigkeit behoben ist. Das letzte Glied von H_a macht keine Umstände, weil $(\mathbf{r} \mathbf{p})$ sich in $\frac{\hbar}{i} \cdot r \frac{\partial}{\partial r}$ umschreiben lässt und $\frac{1}{r^2}$ auch für $l = 0$ endlich bleibt. Bekanntlich liefert so H_a die richtige Feinstruktur mit Einschluß der Glieder $W^0(\alpha Z)^2$. In H_b ist für $l = 0$ keine genauere Schreibweise nötig. Für H_c ist im Falle $l = 0$ zu setzen

$$(7a) \quad \left\{ \begin{array}{l} H'_c = \frac{Ze^2 \hbar b}{2M \left(2m c^2 + W + \frac{Ze^2}{r} \right)} - \frac{1}{r^3} \left\{ 2 (\mathbf{r} [\mathbf{p} \vec{\sigma}^{II}]) - \hbar (\vec{\sigma}^I \vec{\sigma}^{II}) \right. \\ \left. + 3 \hbar \frac{(\mathbf{r} \vec{\sigma}^I)(\mathbf{r} \vec{\sigma}^{II})}{r^2} \right\} + \frac{Z^2 e^4 \hbar^2 b}{M \left(2m c^2 + W + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 r^4} \\ \cdot \left\{ (\vec{\sigma}^I \vec{\sigma}^{II}) - \frac{1}{r^2} (\mathbf{r} \vec{\sigma}^I)(\mathbf{r} \vec{\sigma}^{II}) \right\}. \end{array} \right.$$

H_c bzw. H'_c sind identisch mit den Ausdrücken, die Breit¹⁾ aus dem Ansatz des *ruhenden* Kerns mit magnetischem Moment bekommen hat, vgl. Bethes Handbuchartikel, S. 386.

§ 4. Drehimpulssatz und Eigenfunktionen

Natürlich gilt sowohl für die Ausgangsgleichung (1) wie für die „eliminierte“ Gl. (2) der Drehimpulssatz in der Form

$$(8) \quad \mathfrak{M}_z = m \hbar; \quad \mathfrak{M}^2 = f(f+1) \hbar^2;$$

mit

$$(9) \quad \mathfrak{M} = [\mathbf{r}^I \mathbf{p}^I] + [\mathbf{r}^{II} \mathbf{p}^{II}] + \frac{1}{2} \hbar (\vec{\sigma}^I + \vec{\sigma}^{II}) = \vec{j} + \vec{i}.$$

Die ersten zwei Glieder in (9) geben zusammen $[\mathbf{r} \mathbf{p}]$ und es gilt

$$\vec{j} = [\mathbf{r} \mathbf{p}] + \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}^I; \quad \vec{i} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}^{II}$$

und

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} m = f, f-1, \dots, -(f-1), -f; \\ f = \text{ganze Zahl} > 0. \end{array} \right.$$

1) G. Breit, Phys. Rev. 36. S. 1736, Gl. (9). 1930.

Zu festem l gehören im allgemeinen die Werte $f = l+1, l, l, l-1$ oder

$$(11) \quad f = j \pm \frac{1}{2} = \left\{ \begin{array}{l} l + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \\ l - \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \end{array} \right\}.$$

Nur $l = 0$ macht eine Ausnahme mit $f = 1, 0$.

Der Drehimpulssatz bedeutet, daß man nach r, ϑ, φ separieren kann. Für die (ϑ, φ) -Abhängigkeit bekommt man die folgenden Ausdrücke:

$$(12) \quad \begin{vmatrix} a_{11} \cdot Y_{l,m-1} \\ a_{12} \cdot Y_{l,m} \\ a_{21} \cdot Y_{l,m} \\ a_{22} \cdot Y_{l,m+1} \end{vmatrix}.$$

Die erste Zeile entspricht U_{33} , die nächste U_{34} , die dritte U_{43} , die vierte U_{44} . Die $Y_{l,m}$ sind die wellenmechanisch normierten Kugelflächenfunktionen [vgl. Bethe, S. 554, Gl. (65,22)]. Die Koeffizienten a_{ik} sind für die verschiedenen f - und j -Werte verschieden, nämlich:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{ll} f = l+1, j = l+\frac{1}{2}: & a_{11} = -\sqrt{\frac{l+m}{l-m+1}}; \quad a_{12} = a_{21} = 1; \\ & a_{22} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}; \\ f = l, \quad j = l+\frac{1}{2}: & a_{11} = \sqrt{\frac{l+m}{l+m+1}}; \quad a_{12} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m+1}}; \\ & a_{21} = -\sqrt{\frac{l-m+1}{l+m+1}}; \quad a_{22} = -\sqrt{\frac{l-m}{l-m+1}}; \\ f = l, \quad j = l-\frac{1}{2}: & a_{11} = \sqrt{\frac{l-m+1}{l-m}}; \quad a_{12} = -\sqrt{\frac{l-m}{l+m}}; \\ & a_{21} = \sqrt{\frac{l+m}{l-m}}; \quad a_{22} = -\sqrt{\frac{l+m+1}{l+m}}; \\ f = l-1, j = l-\frac{1}{2}: & a_{11} = \sqrt{\frac{l-m+1}{l+m}}; \quad a_{12} = a_{21} = 1; \\ & a_{22} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}}. \end{array} \right.$$

Diese Funktionen sind bereits die „richtigen Linearkombinationen“, die dem Störungsproblem entsprechen. Man könnte übrigens mit ihrer Hilfe auch die lineare Gl. (1) separieren, so daß nur mehr Differentialgleichungen in r übrig bleiben würden; doch ist die Auflösung dieser Gleichungen unbequemer, wie uns scheint, als die Behandlung der „eliminierten“ Gl. (2).

Wir machen jetzt für die Eigenfunktion U den Ansatz:

$$(14) \quad U = R_0 \begin{vmatrix} a_{11} \cdot Y_{l,m-1} \\ a_{12} \cdot Y_{l,m} \\ a_{21} \cdot Y_{l,m} \\ a_{22} \cdot Y_{l,m+1} \end{vmatrix}$$

R_0 ist der Radialteil der Schrödingerschen Wasserstoffwellenfunktion (mit Kernbewegung).

§ 5. Die Eigenwerte von H_a, H_b, H_c

H_a liefert gemäß unserer Definition die Eigenwerte der Feinstrukturformel:

$$(15) \quad E_a = (m + M)c^2 + W_a,$$

$$(16) \quad W_a = W^0 \left\{ 1 + \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\}, \quad W^0 = -\frac{1}{2} \mu c^2 \cdot \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2.$$

Die Eigenwerte von H_b berechnen sich leicht in folgender Weise; wir formen zunächst H_b um in

$$(17) \quad H_b = -\frac{\hbar^2}{2mMc^2} \left\{ \frac{3}{4} \frac{\hbar^2}{m} \Delta^2 + \frac{Ze^2}{r} \left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\}.$$

und haben

$$W_b \cdot \int U^* U d\tau = \int U^* H_b U d\tau \text{ oder } W_b = \bar{H}_b$$

mit den Eigenfunktionen (14) zu bilden. Wir bekommen für die einzelnen Glieder von H_b :

$$(18) \quad \overline{\hbar^4 \Delta^2} = 4\mu^2 |W^0|^2 \left\{ -3 + \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 8n\delta_{10} \right\};$$

$$(19) \quad \overline{\hbar^2 \frac{Ze^2}{r} \left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)} = 4\mu |W^0|^2 \left\{ 2 - \frac{3n}{l + \frac{1}{2}} + 4n\delta_{10} \right\};$$

$$(20) \quad \overline{\frac{\hbar^2 Ze^2}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}} = -8n\mu |W^0|^2 \delta_{10};$$

mit

$$\delta_{10} = \begin{cases} 1 & \text{für } l = 0 \\ 0 & \text{für } l \neq 0 \end{cases};$$

zusammen

$$(21) \quad W_b = -\frac{|W^0|^2 \mu}{2mMc^2} = -|W^0| \left(\frac{\alpha Z}{n} \right)^2 \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{1}{4},$$

unter Vernachlässigung höherer Potenzen von m/M . Das ist genau die Darwinsche Korrektur. Sie hängt nicht von l, j und f ab, kann also keine Veränderung der Feinstruktur bewirken.

Die Eigenwerte von H_e können aus der im Handbuch angegebenen Rechnung unmittelbar übernommen werden. Man erhält¹⁾:

$$(22) \quad W_e = 2 b \frac{m}{M} |W^0| \frac{(\alpha Z)^n}{n} \cdot \frac{f(f+1) - j(j+1) - i(i+1)}{j(j+1)(2l+1)};$$

$i = \frac{1}{2}$ in unserem Falle. Die Aufspaltungen gemäß (22) sind bekanntlich sehr klein. Man berechnet für $n = 2$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ als Energieunterschied zwischen den Niveaus $f = 0$ und $f = 1$:

$$\Delta W_e \approx 2 b \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}.$$

Für den Fall des schweren Isotops bleiben offenbar die Gl. (5) und (6) ungeändert. In (7) sind für $\vec{\sigma}^{II}$ Matrizen mit den Eigenwerten $\pm 2, 0$ einzusetzen, denn der Spin des Deutons ist $1 \cdot \hbar$, b ist nach den Messungen von Estermann, Stern²⁾ und Rabi³⁾ $\approx 0,75$; f ist halbzahlig $\geqslant \frac{1}{2}$. Die Eigenwerte (15), (16), (21) bleiben richtig, aber auch (22), wenn noch beachtet wird, daß jetzt $i = 1$; ΔW_e wird hier noch etwas kleiner.

§ 6. Lage der Terme und Linienbild

In Fig. 1 ist die Kombination $n = 4 \longrightarrow n = 2$ für H aufgezeichnet; sie ist typisch für alle Linien der Balmerserie. Alle j -Niveaus spalten in vier auf, mit Ausnahme des obersten, das nur in zwei Niveaus sich teilt. Der Abstand zwischen den Gruppen mit verschiedenem j entspricht der relativistischen Feinstruktur, der Abstand zwischen den einzelnen f -Niveaus bei gleichem j der Hyperfeinstrukturaufspaltung. Man sieht, daß jeweils das oberste und das unterste Niveau einer solchen f -Gruppe zu gleichem l gehören, ebenso die beiden mittleren. Hat man es mit einem Atom vom Alkaliwert zu tun, bei dem die Abschirmung wesentlich wird, so rücken die Terme mit verschiedenem l weit auseinander. Zu festem l, j gibt es dann zwei f -Niveaus⁴⁾.

1) In der Betheschen Formel (25,16), S. 388 ist zur Richtigstellung auf der rechten Seite der Faktor $1/4$ hinzuzufügen.

2) J. Estermann u. O. Stern, Phys. Rev. **45**, S. 761. 1934.

3) I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg u. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **46**, S. 163. 1934.

4) Wenn $i > \frac{1}{2}$, gibt es natürlich mehr.

Durch Kombination bekommt man in der Balmerserie für jede Linie $n' \rightarrow n = 2$ zweieinundzwanzig Komponenten, wenn man die Auswahlregeln beachtet:

$$(23) \quad \Delta f = \pm 1,0; \quad 0 \rightarrow 0 \text{ verboten}; \quad \Delta j = \pm 1,0; \quad \Delta l = \pm 1.$$

Wir betrachten zunächst eine einzelne Komponente des gewöhnlichen Feinstrukturbildes, die einem Übergang (l', i') gegen (l, i)

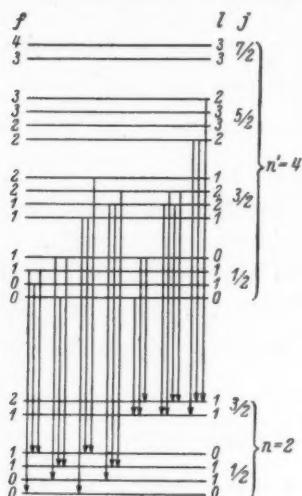


Fig. 1

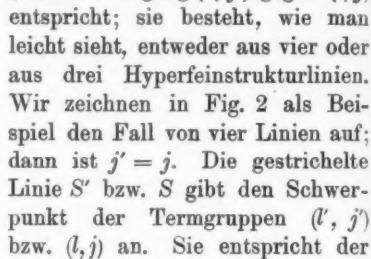


Fig. 2

Energie $W_a + W_b$, also $W_c = 0$. Aus der Formel (22) folgt, daß die Hyperfeinstruktur niveaus so auseinander rücken, daß ihre Abstände vom Schwerpunkt S oder S' sich umgekehrt wie die Quantengewichte $2f+1$ bzw. $2f'+1$ verhalten. Wir denken uns die Abstände mit Vorzeichen versehen, etwa nach oben in der Figur positiv gerechnet, dann ist jedenfalls in der Bezeichnungsweise der Figur

$$(24) \quad \left| \frac{A_I}{A_{II}} \right| = \frac{j}{j+1}$$

und entsprechend für die gestrichenen Größen.

Nach dem Intensitätssummensatz ist aber, wenn wir die Intensitäten der Linien 1—4 mit J_1 — J_4 bezeichnen:

$$\frac{J_1 + J_2}{J_3 + J_4} = \frac{j'}{j' + 1} = -\frac{A'_I}{A'_{II}},$$

oder:

$$(25) \quad (J_1 + J_2) \Delta'_{\text{II}} + (J_3 + J_4) \Delta'_{\text{I}} = 0.$$

Andererseits gilt aber auch:

$$\frac{J_1 + J_3}{J_2 + J_4} = \frac{j+1}{j} = -\frac{\Delta_{II}}{\Delta_I},$$

oder:

$$(26) \quad (J_1 + J_3)\Delta_I + (J_2 + J_4)\Delta_{II} = 0.$$

Durch Subtraktion von (25) und (26) folgt:

$$J_1(\Delta_I - \Delta_{II}) + J_2(\Delta_{II} - \Delta'_I) + J_3(\Delta_I - \Delta'_I) + J_4(\Delta_{II} - \Delta'_I) = 0,$$

oder in leichtverständlicher Schreibweise:

$$(27) \quad J_1(v_{S'S} - v_1) + J_2(v_{S'S} - v_2) + J_3(v_{S'S} - v_3) + J_4(v_{S'S} - v_4) = 0.$$

In Worten: Der Intensitätsschwerpunkt der vier Linien liegt genau an der Stelle der Frequenz $v_{S'S}$, d. h., der unaufgespaltenen Linie. Der Beweis gilt offenbar genau so für den Fall von drei Hyperfeinstrukturkomponenten, (dann ist $j' = j \pm 1$).

Auch für den Fall des Deuteriums bleibt er noch richtig, wie man leicht überlegt. Es gelten stets Relationen vom Typus (25) und (26). Allgemein hat man in der Ausdrucksweise der alten Quantentheorie: Wenn das Cosinusgesetz der Wechselwirkung zwischen den Quantenvektoren (hier $\vec{f}, \vec{j}, \vec{i}$) gilt [enthalten im letzten Faktor der Gl. (22)], dann geben die Intensitäten aller Linien, die von einem festen Niveau (hier f') nach einem anderen Termmultiplett (hier j) übergehen, multipliziert mit dem Abstand dieses Niveaus vom Schwerpunkt der Termgruppe (hier j') und aufsummiert über alle f' -Niveaus der Ausgangstermgruppe, den Wert Null. Die Kombination von zwei solchen Gleichungen, die eine für die Ausgangstermgruppe (j'), die andere für die Endgruppe (j), gibt dann das Resultat, daß der Intensitätsschwerpunkt der Liniengruppe durch die Aufspaltung nicht verschoben wird.

Allgemeiner Beweis des Satzes vom Hyperfeinstrukturschwerpunkt. Der Faktor in Gl. (22), auf den es ankommt, ist

$$f(f+1) - j(j+1) - i(i+1);$$

dabei hat f die Werte $i+j, i+j-1, \dots |i-j|$.

Die Termgewichte sind $2f+1$. Wir setzen

$$f = i+j-\nu; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, n.$$

n ist die kleinere der beiden Zahlen $2i$ und $2j$. Dann behaupten wir:

$$F(i, j, n) = \sum_{\nu=0}^n [(i+j-\nu)(i+j-\nu+1) - j(j+1) - i(i+1)] \cdot (2i+2j-2\nu+1) \equiv 0.$$

Das Polynom $F(i, j, n)$ ist symmetrisch in i und j ; wenn es für $n = 2i$ verschwindet, so verschwindet es auch für $n = 2j$. Wir brauchen uns also nicht darum zu kümmern, welche von den beiden Zahlen i, j die kleinere ist und erstrecken die Summe von Null bis $n = 2i$. Es gilt nun

$$\sum_{\nu=0}^n 1 = n + 1; \quad \sum_{\nu=0}^n \nu = \frac{n(n+1)}{2};$$

$$\sum_{\nu=0}^n \nu^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}; \quad \sum_{\nu=0}^n \nu^3 = \frac{n^2(n+1)^2}{4}.$$

Mit Hilfe dieser Relationen läßt sich leicht nachrechnen, daß $F(i, j, n)$ identisch in i und j verschwindet. Dies ist der allgemeine Beweis für den Gleichungstyp (25), (26). Durch Kombination wie in (27) folgt der Schwerpunktssatz.

Durch die Hyperfeinstruktur wird also der bis jetzt allein meßbare Abstand zwischen den Intensitätsmaxima der Feinstrukturlinien nicht geändert. Wenn sich experimentell ein anderer Abstand zwischen den Feinstrukturlinien bestätigen sollte, als die Sommerfeldsche Theorie ergibt, so kann man die Hyperfeinstruktur und die Kernbewegung jedenfalls nicht dafür verantwortlich machen.

Gießen, Institut für theoretische Physik, 24. Februar 1935.

(Eingegangen 27. Februar 1935)

Linienhafte Absorptionsspektren einiger Salze von Übergangselementen, insbesondere von Co und Mn

V
2
2
1
9
3
5
XUM
er-
eht
nd
ch
-s-
in
r-
d
-r-
d
5.

V
2
2
1
9
3
5
XUM
er-
eht
nd
Das Ziel vorliegender Arbeit war, nachdem durch die Untersuchungen von R. Tomaschek²⁾ an den seltenen Erden und von O. Deutschbein³⁾ an Chrom eine Deutung der Linienspektren im festen Zustand angebahnt worden ist, das experimentelle Material durch Untersuchung der Salze anderer Übergangselemente zu erweitern. Als geeignet haben sich im Laufe der Untersuchung insbesondere die Co- und Mn-Salze erwiesen. Unter den Verbindungen des Mangans ist insbesondere das Permanganation Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Im folgenden beschränkten wir uns aber auf Verbindungen, in denen das Metall als Kation auftritt.

Von den Manganosalzen sind bis jetzt nur Absorptionsspektren mit schwach ausgeprägten Maxima bekannt; ein breites Maximum liegt im Sichtbaren und eine weitere Anzahl zum Teil recht schwacher tritt im Ultraviolett auf⁴⁾.

An Co-Salzen sind schon sehr viele Untersuchungen angestellt worden, und zwar meistens in Lösungen. Man interessierte sich hauptsächlich für den Farbumschlag der Lösungen, der durch Temperaturänderung oder Zusatz von verschiedenen Agentien erreicht werden kann. R. Hill und O. W. Howell⁵⁾ stellten Untersuchungen bei Zimmertemperatur an festen Co-Verbindungen (CoO mit MgO oder Al_2O_3) an. Dabei sind nur Andeutungen einer Struktur zu erkennen. Die Verff. interessierte aber nur die Farbe der Verbindung, die sie in Zusammenhang bringen mit der Koordinationszahl, also der Anzahl von Atomen oder Gruppen, die das Co umgeben.

1) Dissertation der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg.

2) R. Tomaschek, Ztschr. f. Elektrochemie **36**, S. 737. 1930; Phys. Ztschr. **33**, S. 878. 1932.

3) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. [5] **14**, S. 712—754. 1932; Ztschr. f. Phys. **77**, S. 489—504. 1932.

4) W. Jaeschke u. J. Meyer, J. phys. Chem. **83**, S. 281. 1913; J. v. Koeck, Ztschr. f. Phys. **59**, S. 274. 1929; S. Kato, Sc. papers of the Institute of phys. a. chem. Research. **13**, S. 50. 1930; O. Weigel u. H. Ufer, N. Jahrb. d. Min. Beilageband LVII, Abt. A, S. 475.

5) R. Hill u. O. W. Howell, Phil. Mag. [6] **48**, S. 837. 1924.

Ältere Angaben über Absorptionsspektren von festen Co-Salzen finden sich bei W. J. Russel¹⁾. Er beschreibt das Spektrum des wasserfreien CoCl_2 , ferner diejenigen der Schmelzen von KCl , NaCl , NH_4Cl , ZnCl_2 mit CoCl_2 .

I. Die untersuchten Stoffe

Die benutzten Salze waren bezogen von „Schuchardt“ und „Kahlbaum“. Sie waren alle „reinst“, zum Teil „mit Garantieschein“.

Die Darstellung der Kristalle erfolgte in den meisten Fällen durch Auskristallisieren, mehrmals angewandt, um gleichzeitig noch eine Reinigung zu erzielen. Die Flächen der Kristalle wurden etwas poliert, um unnötige Lichtverluste durch Reflexion an kleinen Unebenheiten zu vermeiden. Durch Auskristallisieren bei Zimmertemperatur wurden dargestellt: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ferner $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus einer bei Zimmertemperatur stark konzentrierten Lösung bei -9° ; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur unter verminderter Druck, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 35° , $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bei $60-70^\circ$. Ferner wurden hergestellt $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ a) nach A. Potilitzin²⁾ in nadelförmigen Kristallen durch Lösen eines höheren Hydrates in absolutem Alkohol und Verdampfen der Lösung bei $90-95^\circ$ im Luftbade bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols, b) nach Wyrouboff³⁾ als hellviolettes Pulver durch Erhitzen von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 80 bis 90° . CoCl_2 wurde erhalten durch Erwärmung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 130° unter Einleitung eines Stromes trockenen HCl-Gases, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ nach Clark⁴⁾ aus $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH und etwas Alkohol, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach Christensen⁵⁾ durch Einwirkung einer berechneten Menge KMnO_4 auf Manganosalz mit Essigsäure im Überschuß.

Ferner wurden noch in besonderen Präparatenröhren hergestellt Schmelzen von CoCl_2 mit anderen Substanzen wie Zn-, Na-, K-Halogensalzen. Man erhielt so dünne Schichten von stark gefärbten hygroskopischen Substanzen, die zu Absorptionsmessungen gut geeignet waren. Bei den Schmelzen mit Zn-Halogensalzen wurde bei der Abkühlung ein Umwandlungspunkt der schon fest

1) W. J. Russel, Proc. Roy. Soc. **31**. S. 51-84. 1880; **32**. S. 258-271. 1881.

2) A. Potilitzin, Ber. **17**. S. 277. 1884.

3) G. Wyrouboff, Bl. Soc. chim. **5**. S. 492. 1891.

4) G. L. Clark, A. J. Quick u. W. D. Harkins, J. Amer. Soc. **42**. S. 2489. 1920.

5) O. T. Christensen, Ztschr. anorg. Chem. **27**. S. 325. 1901.

gewordenen Schmelze beobachtet, der sich durch Sprengung der Glasgefäße anzeigen. Es handelt sich dabei um den Umwandlungspunkt, den Bassett und Bedwell¹⁾ mit dem Mikroskop beobachteten. Durch Gefäße aus dickwandigem Glas konnte diese Schwierigkeit umgangen werden.

Außerdem wurden noch Ni-, Cu-, Mo- und W-Salze untersucht. Näheres darüber vgl. S. 549.

II. Versuchsanordnung

Zur Untersuchung wurde die spektrophotographische Methode benutzt, da besonders die Lage der linienhaften Absorptionen bestimmt werden sollte. Die Intensitäten wurden daher auch nur geschätzt.

Als Lichtquelle diente für das sichtbare Gebiet eine W-Punkt-lampe, 4,5 Amp. bei 55 Volt. Die glühende W-Kugel wurde mit einer Linse auf den zu untersuchenden Kristall abgebildet, dieser selbst dann auf den Spalt des Spektrographen. Dadurch war es möglich, Co-Halogenkristalle mit einer Schichtdicke bis zu 3 mm zu benutzen. Schwache diffuse Einzelheiten waren noch recht gut zu erkennen, die bei dünnen Kristallen und schwächeren Lichtquellen vollkommen verloren gingen.

Da das Spektrum der W-Punktlampe durch den eingefüllten Stickstoff im blauen Spektralgebiet strukturiert ist, mußten für die Untersuchung der Mn-Salze, deren selektive Absorptionen bei ungefähr 4000 Å liegen, andere Lichtquellen benutzt werden. So wohl eine Projektionslampe, als auch eine stark überlastete Glühlampe erwiesen sich als recht brauchbar, so daß Aufnahmen von Mn-Salzen in einer Schichtdicke bis 8 mm mit 1 Std. Belichtungszeit die richtige Schwärzung aufwiesen.

Für die Ultraviolettlaufnahmen diente ein Wasserstoffrohr mit kontinuierlichem UV-Spektrum²⁾. Diese Lichtquelle wurde diffus auf den Kristall abgebildet, der sich nahe vor dem Spektrographenspalt befand.

Zur Untersuchung der Kristalle bei tiefen Temperaturen wurden diese auf einer kleinen Cu-Platte befestigt, die ihrerseits wieder in einem Cu-Block steckte. Alle Zwischenräume wurden mit Stanniol-papier ausgefüllt. Der ganze Apparat wurde dann in ein durchsichtiges Dewargefäß gesteckt; der Cu-Block war dauernd zu $\frac{3}{4}$ mit

1) H. Bassett u. W. L. Bedwell, J. chem. Soc. S. 2479. 1931.

2) Dieses Rohr war Herrn Prof. R. Tomaschek von Herrn Dr. Rein, Frankfurt, zur Verfügung gestellt worden, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

V
2
2
1
9
3
5
XUM

flüssiger Luft bedeckt. Im oberen Viertel befanden sich Öffnungen im Cu-Block für den Strahlengang. Zur Vermeidung der Erwärmung durch die Lichtquelle wurde ein 17 cm langer Absorptionstrog mit H_2O zwischengeschaltet.

Für die Untersuchungen im Ultraviolett stand ein Quarz-Dewargefäß mit planparallelen Fenstern zur Verfügung.

Als Spektrograph diente für das Sichtbare ein Prismenapparat von Fuess mit einer Dispersion von 107 ÅE/mm bei 7000 ÅE. Schwächere Einzelheiten waren bei dieser Dispersion noch recht gut erkennbar, die bei größeren Auflösungen verloren gingen. Ferner stand ein 3-Prismenapparat von Steinheil, dessen Dispersion bei einer Brennweite von 650 mm 50 ÅE/mm bei 7000 ÅE betrug, zur Verfügung. Für das Ultraviolett wurde ein Fuess'scher Quarzspektrograph mit einer Dispersion von 32 ÅE/mm bei 3000 ÅE verwendet.

An Platten wurden benutzt die panchromatischen Platten von Ilford (special rapid), die Agfaplatten Agfa 730, 810, 855. Alle Platten wurden zur Erhöhung der Empfindlichkeit in einer 1%igen Ammoniaklösung gebadet, dann einige Minuten mit Methylalkohol behandelt und zum Schluß im Ventilatorluftstrom schnell getrocknet. Zu Untersuchungen im blauen und violetten Spektralgebiet dienten die Agfa-Special-Rapidplatten. Entwickelt wurde mit Metol-Hydrochinon.

Als Vergleichsspektren, die mit kleiner Spalthöhe auf jede Aufnahme mit aufgenommen wurden, dienten Ne für Rot und Infrarot, Hg für das Sichtbare und Ultraviolett. Ar leistete für die Aufstellung der Eichkurve und Eichtabelle für den blauen Teil des Spektralgebietes nach der Hartmannschen Dispersionsformel¹⁾ wertvolle Dienste.

Die Aufnahmen wurden unter einem Zeisschen Komparator ausgemessen, und dann nach der Eichkurve bzw. Tabelle ausgewertet. Durch Auswertung der Aufnahmen verschiedener Präparatdicke und Belichtungszeit wurden die Fehler nach Möglichkeit ausgeglichen. Der mittlere Fehler beträgt bei den Co-Salzen $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, im Blauen $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, im Ultraviolett $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Diese Genauigkeit wird nur bei den linienhaften Absorptionen erreicht, bei den verwaschenen wird sie naturgemäß kleiner.

Für die Darstellung der Spektren sind im folgenden als Abszisse die Wellenzahlen (cm^{-1}), als Ordinate geschätzte Intensitäten benutzt. Die Breite der Absorption gibt in cm^{-1} die Wellenzahlen

1) Vgl. hierzu O. Deutschbein, a. a. O.

zwischen den Stellen an, in denen die Plattenschwärzung merklich abfällt. Diese Darstellung wurde gewählt, da häufig die Mitte der breiteren Banden nicht mit der Stelle der stärksten Absorption zusammenfällt.

III. Beschreibung der Spektren

a) Mangansalze

1. Lösungen (Fig. 1, Tab. 1)

Die Absorptionsuntersuchungen wurden an den Salzen $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$ in ziemlich konzentrierten Lösungen und 8 cm Schichtdicke ausgeführt. Die auftretenden drei Banden sind breit

Tabelle 1¹⁾
Mn⁺⁺-Salzlösungen

$MnCl_2$		$Mn(NO_3)_2$		$MnSO_4$	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24 558	72 ch	24 856	34 ch	24 853	47 eh
24 973	40 ch	24 978	43 m	24 963	28 m
25 317	59 ch	25 306	57 eh	25 317	36 eh

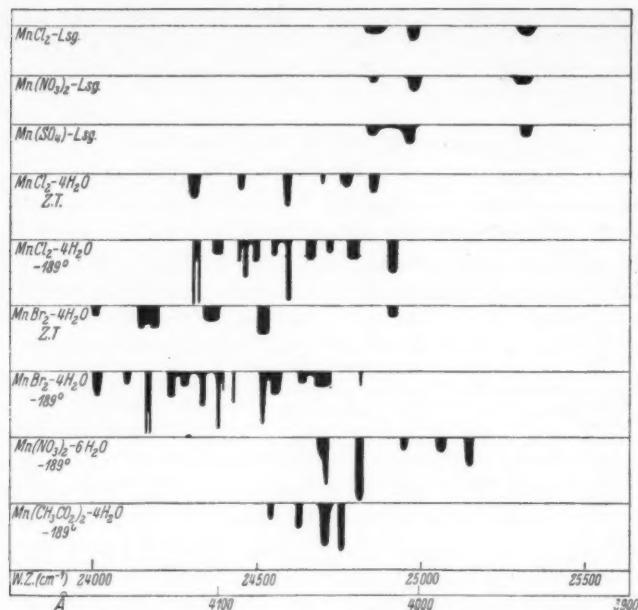
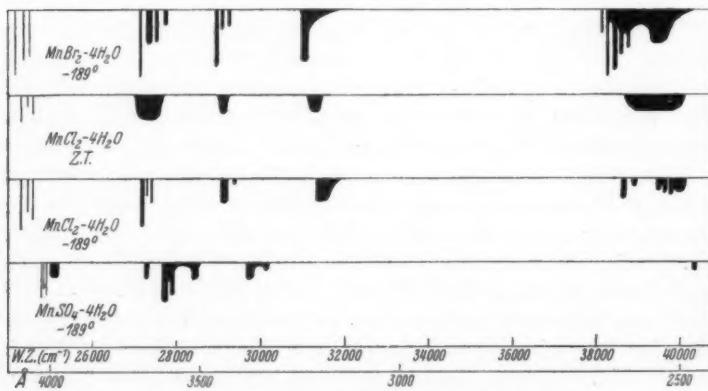
und ziemlich verwaschen. Praktisch liegen sie in allen drei Lösungen an derselben Stelle, auch stimmen sie überein in Intensität und Abschattierung. Im Ultravioletten wurden die Lösungen nicht weiter untersucht, da dies Gebiet schon früher eingehend untersucht worden ist²⁾.

2. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Fig. 1 und 2, Tab. 2)

Untersucht man dieses Salz in Kristallform (monoklin, Schichtdicke 8 mm) bei Zimmertemperatur, so tritt ein Spektrum auf, das in seinem langwelligen Ende gegenüber der Lösung um $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ nach längeren Wellen verschoben ist. Die einzelnen Absorptionsstellen des festen Salzes sind schon bedeutend schärfster als die der Lösung. Fig. 2 gibt einen Überblick über die Absorptionsgebiete. Fig. 1 zeigt die Aufspaltung des längerwelligen Absorptionsgebietes bei Aufnahmen mit großer Dispersion. Bei Abkühlung auf -189° wird das Spektrum im allgemeinen schärfster und deutlicher und es tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellen von durchschnittlich 5 cm^{-1} ein. Die bei 4100 ÅE liegenden, schon bei Zimmertemperatur starken Absorbtionen haben außerordentlich an Intensität gewonnen und sind sehr schmal und scharf geworden. Die längerwellige Linie ist in ein Dublett vom Abstand 19 cm^{-1} auf-

1) Es bedeutet: ch = schwach, chch = sehr schwach, m = mittel, s = stark.

2) Vgl. Anm. 4, S. 537.

Fig. 1. Langwelliger Teil der Absorption der Mn⁺⁺-SalzeFig. 2. Absorption der Mn⁺⁺-Salze.
Die Lage der Absorptionsen aus Fig. 1 ist nur angedeutet

gespaltenen. Das Absorptionsgebiet zwischen 38000 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} löst sich bei tiefen Temperaturen in mehrere scharfe Maxima auf.

Tabelle 2

$\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
- 189°		20°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24 308	7 s	24 307	41 ch
24 327	8 s	—	—
24 380	34 ch ch	—	—
24 448	18 m	—	—
24 464	14 m	24 450	21 ch
24 499	25 m	—	—
24 552	19 ch ch	—	—
24 594	17 s	24 590	26 m
24 663	28 ch	—	—
24 720	18 ch ch	24 698	15 ch
24 793	38 ch ch	24 770	31 ch
24 911	32 m	24 904	34 ch
27 195	90 s	—	—
27 315	30 ch	27 350	350 ch
27 535	70 ch	—	—
29 145	190 m	29 115	290 ch
29 380	100 ch	—	—
31 320	} kont.	31 550	900 ch
31 940		—	—
38 660	120 ch	—	—
38 895	110 ch	—	—
39 495	130 ch	—	—
39 650	100 ch	—	—
39 790	100 ch	—	—
39 890	} kont.	39 900	450 ch
40 160		—	—

Tabelle 3

$\text{MnBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
- 189°		20°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24 015	34 ch	24 008	31 ch
24 106	22 ch	—	—
24 166	9 s	—	—
24 182	9 s	24 161	45 m
24 238	26 ch	—	—
24 281	28 ch	—	—
24 335	17 ch	—	—
24 383	10 s	24 363	50 m
24 398	3 s	—	—
24 430	7 ch	—	—
24 516	20 m	24 520	36 m
24 558	38 ch	—	—
24 634	27 ch	—	—
24 700	56 ch	—	—
24 816	5 ch	24 814	37 ch
27 165	50 s	—	—
27 370	140 ch	—	—
27 545	70 ch	—	—
27 750	100 ch	—	—
28 955	90 m	—	—
29 095	90 ch	—	—
29 245	90 ch	—	—
30 960	} kont.	—	—
31 480		—	—
38 130	20 ch	—	—
38 280	60 s	—	—
38 445	90 ch	—	—
38 610	60 ch	—	—
38 765	70 ch	—	—
39 310	} kont.	—	—
40 320		—	—

3. $\text{MnBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1 und 2; Tab. 3)

Die benutzte Schichtdicke dieses hellroten Salzes (monokline kleine Tafeln) betrug 6,3 mm. Die Lage der Absorptionsgebiete ist bei Zimmertemperatur und bei flüssiger Luft sehr ähnlich der des Chlorides. Die Untersuchung des längerwelligen Absorptionsgebietes bei größerer Dispersion zeigt, daß das Spektrum des Bromides nach längeren Wellen verschoben und auch weiter auseinandergezogen ist (Fig. 1). Bei Abkühlung auf - 189° tritt starke Aufhellung des Kristalles ein, er sieht fast farblos aus. Das im Sichtbaren liegende kontinuierliche Absorptionsspektrum zieht sich zusammen, ohne jedoch eine Andeutung irgendeiner Struktur erkennen zu lassen. Bei $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegt analoges Verhalten vor.

Der Abstand des Doublets bei $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist mit 16 cm^{-1} kleiner als der des Chlorides. Das Spektrum ist etwas mannigfältiger als das des Chlorides, was wohl damit zusammenhängen kann, daß die im allgemeinen stärkere Absorption schwächere Linien besser erkennen läßt. Zwischen 38000 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} befindet sich eine starke, viele Einzelheiten aufweisende Absorptionsbande. Die zwischen 39300 cm^{-1} und 40200 cm^{-1} liegende Teilbande ließ sich trotz mannigfacher Variation von Schichtdicke und Belichtungszeit nicht auflösen wie bei $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Da in dem System $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine Reihe Kristalle existieren, wurden sie alle zur Untersuchung herangezogen, um den Einfluß von Kristallwasser und Gitter auf das Absorptionsspektrum festzustellen.

4. $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3, Tab. 4)

Von diesem Salze, das bei tiefer Temperatur in Durchsicht schwach rosa gefärbt aussah, konnte nur eine einzige selektive Absorption gefunden werden, die bei 24950 cm^{-1} lag.

Weiter nach Ultraviolet wurde nicht untersucht. Weitere Einzelheiten konnten nicht erhalten werden, da die Herstellung geeigneter dünner Schichten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war.

5. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3, Tab. 5)

Dieses Salz (triklin) wurde untersucht in einer Schichtdicke von 7 mm. Es besitzt bei -189° ein recht selektives Absorptionsspektrum. Dieses liegt, wie alle Sulfat-

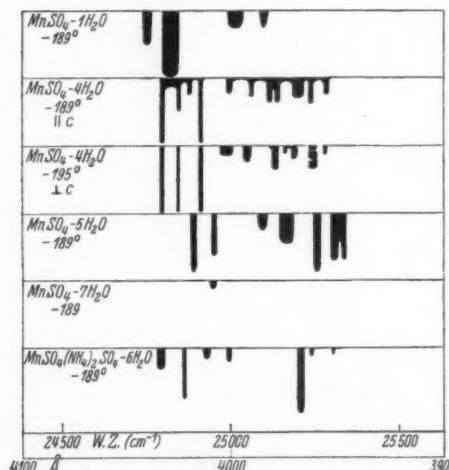


Fig. 3. Absorption der Mn-Sulfate zwischen $24700-25400 \text{ cm}^{-1}$

spektren, weiter nach kürzeren Wellen als die Halogenidspektren. Eigentümlicherweise konnte im Ultraviolet keine Absorption gefunden werden.

6. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3, Tab. 6)

In einer Schichtdicke von 6 mm wurde dieses Salz (monoklin) untersucht. Es ist bei -189° sowohl in Aufsicht als auch in Durch-

Tabelle 4	
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24945	17 ch

Tabelle 5	
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
– 195°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24885	15 m
24958	30 m
25148	40 ch
25253	20 m
25323	44 m

Tabelle 8	
$\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24792	27 ch
24862	9 s
24929	25 ch ch
24994	16 ch
25143	36 ch
25207	18 s
25240	12 ch
25306	11 ch

Tabelle 6	
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24798	12 s
24846	10 m
24881	15 ch
24915	11 s
24997	20 ch
25061	11 ch
25115	14 ch
25147	15 ch
25163	10 s*)
25199	31 ch
25240	13 ch
25285	14 ch
27280	100 ch
27675	50 m
27905	90 ch
28345	130 ch
29640	kont.
30120	100 ch
40350	

*) Bei – 195°.

Tabelle 7	
$\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24756	27 ch
24823	52 s
25014	46 ch
25098	27 ch

Tabelle 9	
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24704	34 s
24813	22 s
24949	26 ch
25062	35 ch
25145	33 m

Tabelle 10

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
– 189°	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
24542	22 ch
24627	24 ch
24708	58 s
24757	24 s

sicht vollkommen farblos. Das Absorptionsspektrum ist gegenüber $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach längeren Wellen verschoben. Wie bei $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ haben wir zwei stärkere mit einer dazwischen gelagerten Absorption, die sich als veränderlich in ihrer Intensität mit der Kristallorientierung erwies; kleinere Intensität hatte sie bei Beobachtung $\parallel c$. Die langwellige Absorptionslinie zeigte bei flüssiger Luft auch Aneutungen einer Aufspaltung. Bei flüssigem Wasserstoff ist die Aufspaltung recht deutlich erkennbar¹⁾.

Das Absorptionsspektrum dieses Salzes wurde auch im Ultraviolet untersucht (Fig. 2). Die Absorptionsgebiete sind gegenüber

1) Herr Deutschhein sage ich für die freundliche Überlassung dieser Aufnahme meinen herzlichsten Dank.

V
2
2
1
9
3
5
XUM

$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach kürzeren Wellen verschoben, auch schwächer und weniger aufgespalten.

7. $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3, Tab. 7)

Das Spektrum dieses Salzes, das mit 1,5 mm Schichtdicke untersucht wurde, ist gegenüber den anderen Mn-Sulfaten etwas nach längeren Wellen verschoben. Nähere Einzelheiten sind nicht zu erkennen.

8. $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3, Tab. 8)

Dieses Salz (monoklin) zeigt in einer Schichtdicke von 3 mm bei -189° ein Absorptionsspektrum, das gegenüber $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach längeren Wellen verschoben ist. Die Verschiedenheit des Aufspaltungsbildes röhrt vielleicht von den Unterschieden des Kristallsystems her. Nach Spedding und Nutting¹⁾ sind die Aufspaltungsbilder einfacher bei höherer Symmetrie.

Verfolgt man die linienhaften Absorptionen bei den einzelnen Mn-Sulfaten, so läßt sich feststellen, daß mit abnehmendem H_2O -Gehalt eine Verschiebung nach längeren Wellen stattfindet.

9. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1, Tab. 9)

Bei -189° zeigt dieses Salz ein recht einfaches Absorptionspektrum. Weiter im Ultraviolett wurde nicht untersucht.

10. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1, Tab. 10)

Dieses in Pulverform, bei einer Schichtdicke von etwa 3 mm untersuchte Salz besitzt zwei stärkere Absorptionen mit einigen schwächeren Begleitern auf der langwelligen Seite. Im Ultraviolett wurde weiter nicht untersucht.

11. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Es wurde sowohl in Absorption als auch in Reflexion untersucht, ohne jedoch eine selektive Absorption erkennen zu lassen, während R. Samuell²⁾ für $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ in Lösung Absorptionen fand. Weiter nach Ultraviolett wurde nicht untersucht.

12. Rosenquarz

Der Rosenquarz, der angeblich seine Farbe einem Mn-Gehalt verdanken soll, wurde ebenfalls untersucht, ohne jedoch merkliche Absorption zu zeigen. Er wurde benutzt in Schichtdicken bis zu 18 mm. Selbst dann ist sein Mn-Gehalt noch sehr klein und geht

1) F. H. Spedding u. G. C. Nudding, Phys. Rev. **38**, S. 2294. 1931.

2) R. Samuell, Ztschr. f. Phys. **80**, S. 395—401. 1933.

vielleicht deshalb der Untersuchung verloren, weil man bei den reinen Salzen z. B. beim Chlorid immerhin mehrere Millimeter Schichtdicke benötigt. Bei Abkühlung auf -189° verändert er kaum seine Farbe, was eigentlich gegen eine Färbung durch Mn spricht.

Zusammenfassung über Mangansalze

1. Über die hier zur Untersuchung gelangten Mn-Salze läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Absorption aus zwei Gruppen besteht,

1. linienhafte starke,
2. schwache und breite Absorptionen.

2. Die schwachen Absorptionen liegen bis auf einige Ausnahmen stets auf der kurzwelligen Seite der linienhaften Absorptionen.

3. Eine Verschiebung nach kürzeren Wellen tritt ein im gesamten Spektrum, wenn man vom $\text{MnBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ über $\text{MnCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zum $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fortschreitet.

4. In derselben Reihenfolge tritt auch eine Zusammenziehung des Spektrums auf.

5. Verfolgt man die Lage der Absorptionsspektren der einzelnen MnSO_4 -Hydrate, so läßt sich eine Verschiebung mit abnehmendem H_2O -Gehalt nach längeren Wellen feststellen.

Im allgemeinen zeigt sich, daß die Hauptabsorptionsgebiete in allen Salzen und auch in den Lösungen die gleichen sind. Wie in allen bisher bekannten Fällen sind die Spektren der festen Salze schärfer und mannigfaltiger. Bei Abkühlung auf -189° hellt sich der Kristall stark auf, die kontinuierliche Absorption wird schmäler und verliert an Intensität, ohne jedoch irgendeine Struktur erkennen zu lassen. Die Elektronenbahnen, die zu dieser kontinuierlichen Absorption Veranlassung geben, müssen also den äußeren Einflüssen gegenüber noch nicht genügend abgeschirmt sein, da so große Veränderungen durch rein äußere Bedingungen möglich sind. Im Gegensatz dazu werden die linienhaften Absorptionen hauptsächlich infolge des Schärferwerdens bei tiefen Temperaturen deutlicher.

b) Nickelsalze (Fig. 4, Tab. 11)

Halogensalzlösungen dieses Übergangselementes absorbieren im Ultraviolet¹⁾, Violett und Blau, ferner auch im Rot.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde in verschiedenen Schichtdicken (5,1 und 2,8 mm) untersucht. Bei tiefen Temperaturen hellen sich die Kri-

1) H. C. Jones, Carnegie Institution 130.

V
2
2
1
9
3
5
XUN

stalle sehr stark auf. Zwischen den beiden starken Absorptionsbändern treten jedoch unter diesen Bedingungen eine große Reihe charakteristischer stärkerer und schwächerer Absorptionsbanden auf, wie Fig. 4 zeigt. Bei der dünnen Schicht und derselben Belichtungszeit rücken die kontinuierlichen Absorptionen auseinander und bei 22500 cm^{-1} tritt eine Andeutung einer Struktur auf.

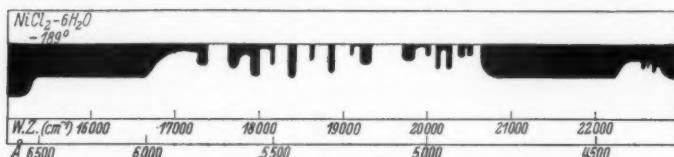


Fig. 4. Absorptionsspektrum des $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ war recht schwierig zu kristallisieren und konnte deshalb nur in einer verhältnismäßig dünnen Schicht untersucht werden. Es konnten auch hier die drei stärkeren Absorptionen (Tab. 11) analog zum Chlorid nachgewiesen werden.

Tabelle 11

-189°			
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
15390	Absorption bis	—	—
16755	110 ch	—	—
17325	135 m	17665	190 m
17703	105 m	—	—
18158	45 ch	—	—
18397	105 m	18110	100 m
18627	65 ch	—	—
18852	75 m	18580	130 m
19097	35 ch	—	—
19275	130 ch	—	—
19770	150 ch	—	—
20010	60 ch	—	—
20123	45 ch	—	—
20250	70 ch	—	—
20410	80 ch	—	—
20505	70 ch	—	—
20635	kont.	—	—
22265		—	—
22570		50 ch	—
22622		35 ch	—
22700	40 ch	—	—

Tabelle 12

-189°		20°	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Br. u. Int.	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Br. u. Int.
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
15992	365 ch	17630	stark
17852	135 ch	—	
18340	190 s	19230	
18940	210 s	—	
19687	45 eh	—	—
19820	60 ch	—	—
20051	23 m	19517	75 m
20110	40 s	19760	40 m
20180	30 ch	20057	45 s
20247	55 s	20197	65 m
20420	40 m	20472	165 ch
20497	55 m	—	—
20623	55 m	20900	130 ch
20741	37 ch	—	—
20927	185 m	—	—
21418	95 m	—	—
21655	190 m	—	—
21867	75 m	—	—
23425	50 ch	—	—
23787	25 ch	—	—
23900	80 ch	—	—
24130	120 ch	—	—
24505	70 eh	—	—
24725	63 ch	—	—
24942	105 eh	—	—
25155	70 ch	—	—
25365	30 ch	—	—

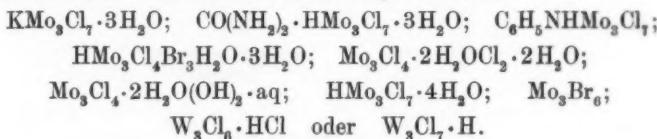
c) Kupfer-, Molybdän-, Wolframsalze

1. Cu-Salze

Von diesem Element wurden untersucht $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bei diesen Substanzen konnten keine selektiven Absorptionen gefunden werden.

2. Mo- und W-Salze

Die zur Untersuchung gelangten zweiwertigen Salze wurden alle in Pulverform benutzt. Sie standen in besonderer Reinheit zur Verfügung. Diese Salze ließen ebenfalls keine Andeutung selektiver Absorption erkennen. Sie absorbieren im Sichtbaren kontinuierlich, so wie die lebhafte Farbe dieser Salze es schon vermuten lässt. Bei -189° wird das kontinuierliche Absorptionsspektrum schmäler und weniger intensiv, was auch durch das Aufhellen des Salzes erkennbar wird. Untersucht wurden folgende Salze:



d) Kobaltsalze

Von den Kobaltverbindungen wurden eine große Reihe von Salzen untersucht.

1. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figg. 5, 6, Tab. 12)

Dieses Salz wurde untersucht in Kristallen (monoklin prismatisch) in einer Schichtdicke bis 2,5 mm, die \perp zu den Flächen 100 vom Lichte durchsetzt wurden. Bei Zimmertemperatur sehen die Kristalle stark rot gefärbt aus. Kühlte man auf -189° ab, so hellten sie sich stark auf, bleiben jedoch noch immer lebhaft rot gefärbt. In Fig. 5 sind die kontinuierlichen Blauabsorptionen, die die rote Farbe der Kristalle verursachen, nicht mit eingezzeichnet, da sie für diese Untersuchung nicht von Interesse waren. Im Absorptionspektrum besitzt der Kristall bei Zimmertemperatur im Rot ein Durchlässigkeitsgebiet — er sieht ja rot aus — dann setzt bei $\sim 17600 \text{ cm}^{-1}$ starke Absorption ein, die einer etwa 2000 cm^{-1} breiten Bande angehört. Daran schließen sich nach kürzeren Wellen noch einige schwächere Banden an, die zum Teil ziemlich scharf sind. Bei Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft rückt das gesamte Spektrum nach kürzeren Wellen, und zwar um 60 cm^{-1} und zeigt nun recht viele Einzelheiten. Die starke, zwischen 17800 und 19600 cm^{-1} gelegene Absorption ließ sich bei dünnen

Kristallen und langen Belichtungszeiten auflösen, wie Fig. 5 zeigt. Anschließend folgt bei 20200 cm^{-1} ein recht scharfes und für alle Co-Salze charakteristisches Dublett, von dem jede Komponente einen schwachen Begleiter besitzt, der je nach der Kristallrichtung in

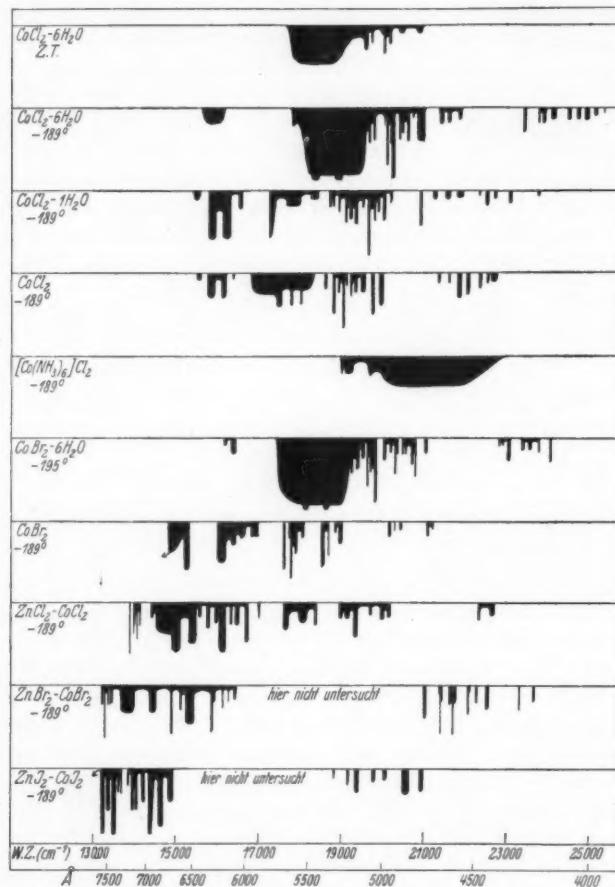


Fig. 5. Absorptionsspektren der Co-Salze

seiner Lage veränderlich ist (vgl. Fig. 6). Im blauen Spektralgebiet zeigt sich eine große Gruppe von zahlreichen, ziemlich schwachen Banden.

Im Ultravioletten wurde dieses Salz bei Zimmertemperatur auch untersucht und zwar in einer Schichtdicke von 2,8 mm. Es trat

bei etwa 2360 ÅE nach kürzeren Wellen starke kontinuierliche Absorption ein. Nach längeren Wellen wurde keine selektive Absorption beobachtet, es herrschte gleichmäßige Durchlässigkeit. Die Abkühlung auf -189° ändert nichts Wesentliches.

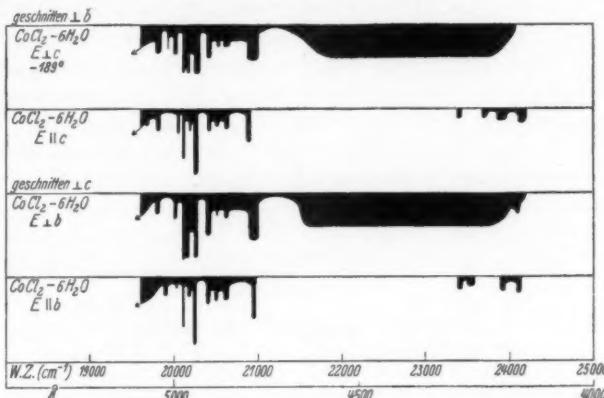


Fig. 6. Pleochroismus an $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ohne starke Gelbabsorption

Pleochroismus an $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen (Fig. 6, Tabellen 13—14)

Da $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im monoklinen System kristallisiert, wurde an diesen Kristallen versucht, das Absorptionsspektrum in den einzelnen Kristallachsen unter Benutzung von polarisiertem Lichte zu untersuchen (Fig. 6, Tabellen 13—14). Die Kristalle wurden \perp zu den

Tabelle 13

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
fl. O_2			
$E \perp c$		$E \parallel c$	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
19815	70 ch	19687	45 ch
19922	5 ch	19817	45 ch
20020	40 ch	20052	25 ch
20112	15 s	20117	35 s
20167	25 m	20195	20 m
20268	75 s	20252	45 s
20415	50 ch	20418	35 ch
20525	30 ch	20507	55 ch
20623	65 ch	20627	45 ch
20932	135 ch	20880	60 ch
—	—	20965	110 ch
21700		23407	65 ch
—	{ kont.	23702	55 ch
—		23900	120 ch
24060		24145	100 ch

Tabelle 14

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
fl. O_2			
$E \perp b$		$E \parallel b$	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
19810	50 ch	19802	45 ch
20015	40 ch	20035	20 ch
—	—	20065	110 s
20140	80 s	20180	40 m
20252	35 s	20245	30 s
20410	60 ch	20407	55 ch
20510	20 ch	20498	45 ch
20620	40 ch	—	—
20655	20 eh	20617	65 ch
20940	110 eh	20947	55 ch
21500	—	22367	55 ch
—	—	23410	60 ch
kont.	kont.	23545	100 ch
—	—	23920	60 ch
24200	—	24117	55 ch

einzelnen Achsen geschnitten und die Flächen noch poliert. Rein visuell wurde der Pleochroismus schon beobachtet von O. Mügge¹⁾ und zwar verändert sich etwas die Farbe bei den einzelnen Achsen unter Verwendung von polarisiertem Lichte. Hier wurde die starke Absorption im Gelb-Grünen nicht weiter untersucht, da ihre Intensität und Breite zu groß ist, um feinere Unterschiede erkennen zu lassen. Von Interesse war nur das starke scharfe Dublett und die umgebenden Gruppen. Die Darstellung der Kurven geschah in doppelt so großem Maßstabe als bei den anderen Co-Salzen, um die Einzelheiten besser hervortreten zu lassen. Es läßt sich ganz allgemein folgendes feststellen: 1. Schwingt der elektrische Lichtvektor senkrecht zur *b*- oder *c*-Achse, so tritt eine starke kontinuierliche Absorption im Blauen auf, die selektiven Absorptionsen sind breiter und verwaschener; 2. Schwingt der elektrische Lichtvektor

Tabelle 15

$\text{CoCl}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$			
$- 189^\circ$			
Reflexion		Absorption	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
15450	100	15370	130
15873	195 m	—	—
16223	195 m	16325	—
16740	100 ch	—	—
—	—	17027	105
17317	155 s	17282	125
17825	330 m	—	—
18350	180 m	—	—
18755	80 ch	18780	100
—	—	18947	25 ch
19130	70 ch	19127	45
19282	45 ch	19250	50
19367	55 ch	19360	80
19543	45 ch	19535	50
19680	40 m	19675	50
19840	40 ch	19827	45
—	—	19915	40 ch
20072	55 ch	20052	45
20205	60 ch	—	—
20937	65 ch	20885	130
21300	110 ch	21282	105
—	—	21580	140 ch
—	—	21867	175 ch
22348	45 ch	—	—
22560	40 ch	22535	70
22748	95 ch	22730	60
23130	60 ch	23090	110
—	—	23767	55 ch

Tabelle 16

CoCl_3	
$- 189^\circ$	
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
15852	175 ch
16162	105 ch
—	Ende der
16810	Hauptabsorption
17492	145 ch
17790	40 ch
18028	75 ch
18613	75 ch
18800	40 m
18930	60 ch
19035	40 m
19090	40 ch
19243	55 ch
19353	75 ch
19545	110 ch
19760	80 m
19942	85 ch
21357	65 ch
21615	80 ch
21845	90 ch
22055	80 ch
22358	55 ch
22562	65 ch
22647	65 ch

1) O. Mügge, N. Jb. Min. 1906, 91; Ztschr. Krist. 45. S. 637. 1908.

parallel zur *b*- oder *c*-Achse, so tritt keine kontinuierliche Absorption auf und die selektiven Absorptionen werden schärfer und intensiver. Das Hauptdublett mit seinem Begleiter verändert sich etwas in Lage und Gestalt, während in den umgebenden Gruppen weitgehendste Änderungen auftreten.

2. $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5, Tab. 15)

Dieses violette Salz wurde sowohl in Reflexion als auch Absorption untersucht. Wie Fig. 5 zeigt, erhält man ein sehr reich gegliedertes Spektrum. Die stärkste und schärfste selektive Ab-

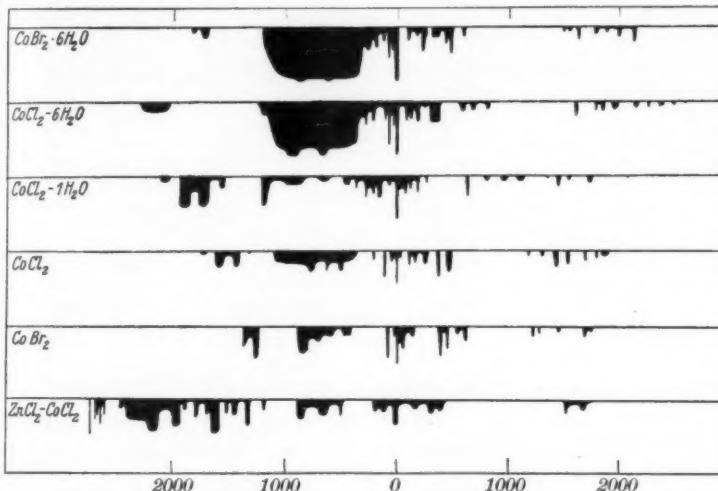


Fig. 7. Vergleich der relativen Lage der Absorptionsspektren der Co-Salze (Hauptlinien zur Deckung gebracht; die Zahlen bedeuten Schwingungszahlen)

sorption liegt bei 19680 cm^{-1} . Bringt man diese mit der kurzwelligen Komponente des Hauptdubletts bei $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zur Deckung, wie Fig. 7 zeigt, so treten Ähnlichkeiten dieser Spektren deutlich hervor. Auch die umgebenden Bandengruppen lassen sich gut wiedererkennen, nur im kurzwelligen Teile sind Unterschiede feststellbar. Die Verschiebung der beiden Spektren beträgt 575 cm^{-1} . Bei den MnSO_4 -Hydratsalzen verlief bei Kristallwasserentzug die Verlagerung nach derselben Richtung.

3. CoCl_2 (Fig. 5, Tab. 16)

Dieses hellblaue Salz, das bei Abkühlung auf -189° rot-violett wird, wie schon Donnan und Bassett¹⁾ beobachteten, zeigt ebenfalls

1) F. G. Donnan u. H. Bassett, J. chim. Soc. 81. S. 943. 1902.

ein sehr mannigfältiges Absorptionsspektrum. Die stärkste und schärfste linienhafte Absorption liegt bei 19040 cm^{-1} . Bringt man diese in Übereinstimmung mit der kurzwelligen Komponente des Hauptdubletts von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch eine Verschiebung um 1215 cm^{-1} , so treten auch hier wieder die Ähnlichkeiten sehr stark hervor (vgl. Fig. 7). Durch alle Spektren läßt sich das charakteristische Dublett verfolgen, das sich ähnlich wie bei den Mn-Sulfaten mit abnehmendem H_2O -Gehalt der Verbindung nach längeren Wellen verschiebt. Ferner treten ähnliche Gruppen aus mehreren Komponenten auf.

4. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (Fig. 5, Tab. 17)

Colmar und Schwartz¹⁾ fanden ähnlich große Verschiebungen im Absorptionsspektrum bei Substitution von Cl an Stelle von NH_3 .

Tabelle 17

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$			
— 189°		— 189°	
$\nu\text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	$\nu\text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.
18 980	60 ch	Absorption	Absorption
19 180	130 m	von 20 015	von 4995
19 685	65 m	bis 22 730	bis 4398

(1970 cm^{-1}), ferner Verschiebungen bei Ersatz von H_2O und NH_3 . Hier ließen sich keine genauen Aussagen machen, da das Absorptionsspektrum zu verwaschen ist, um Einzelheiten erkennen zu lassen.

5. $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5, Tab. 18)

Diese roten Kristalle wurden in Schichtdicken bis zu 3 mm untersucht. Bei Abkühlung auf — 189° hellen sich die Kristalle stark auf, bleiben aber noch immer intensiv rot gefärbt. Das Absorptionsspektrum ist dem des Chlorides sehr ähnlich. Es ist weiter nach längeren Wellen gelegen mit einer Verschiebung von 420 cm^{-1} , gemessen am Hauptdublett. Auch bei den Co-Salzen tritt in der Hauptgruppe eine Zusammendrängung der Linien beim Übergang von Chlorid zum Bromid ein. Leider konnte bei den grünen $\text{CoJ}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ eine Zuordnung nicht vorgenommen werden, da die Spektren wegen der nicht genau definierten Kristalle nicht so ausgeprägt waren. Die Verschiebung verläuft analog der bei den Mn-Salzen beobachteten, nur ist sie von anderer Größenordnung.

1) R. J. Colmar u. F. W. Schwartz, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, S. 2309. 1932.

Tabelle 18

CoBr ₂ · 6H ₂ O			
— 195°		20°	
ν cm ⁻¹	Br. u. Int.	ν cm ⁻¹	Br. u. Int.
16180	80 ch ch	—	—
16387	135 ch	—	—
18117	125 s	16760	—
18627	105 s	18940	—
19315	70 ch	19285	60
19460	50 ch	19407	55
19602	45 ch	—	—
—	—	19562	75
19698	45 s	19640	75
—	—	19225	95
19827	65 s	—	—
20040	40 ch	—	—
20195	50 ch	—	—
20308	65 m	—	—
—	—	20452	145
20350	20 m	—	—
20490	50 ch	20678	165
20575	20 ch	—	—
20720	60 m	—	—
20805	50 m	—	—
21030	60 ch	—	—
22915	70 ch	—	—
23075	30 ch	—	—
23377	65 ch	—	—
23577	35 ch	—	—
23777	15 ch	—	—
24057	45 ch	—	—

Tabelle 19

CoBr ₂	
— 189°	
ν cm ⁻¹	Br. u. Int.
15100	Ende d. Absorption
15255	130 ch
16097	225 ch
16385	120 ch
16595	130 ch
16900	160 ch
17610	60 m
17722	35 ch
17783	45 m
17890	60 ch
18065	70 ch
18540	80 m
16682	35 m
18850	60 ch
18995	80 ch
20180	40 ch
20287	35 ch
20632	65 ch
21100	70 ch
21217	35 ch

6. CoBr₂ (Fig. 5, Tab. 19)

Bei Abkühlung auf — 189° erfährt dieses grüne Salz nur eine Aufhellung im Gegensatz zu CoCl₂. Sein Absorptionsspektrum liegt gegenüber den anderen Co-Salzen sehr weit nach Rot. Das Hauptdublett liegt bei 17800 cm⁻¹. Durch eine Verschiebung von 2050 cm⁻¹ gegenüber CoBr₂ · 6H₂O und 1250 cm⁻¹ gegenüber CoCl₂, wie es in Fig. 7 geschehen ist, kann man die Ähnlichkeit und den fast gleichartigen Aufbau der Spektren gut erkennen.

7. Schmelzen von Zn-Salzen mit Co-Salzen

Die blauen ZnCl₂–CoCl₂-Schmelzen wurden in verschiedenen Mischungsverhältnissen dargestellt, denn nach Bassett und Bedwell¹⁾ kristallisieren aus diesen Schmelzen feste Lösungen von CoCl₂ in ZnCl₂ bis zu einem maximalen Betrage von 7% CoCl₂ aus.

1) H. Bassett u. L. W. Bedwell, a. a. O.

V
2
2
1
9
3
5
XUM

Aus diesem Grunde wurden die Schmelzen mit verschiedenem CoCl_2 -Gehalt eingehend untersucht. Bei 14000 cm^{-1} treten scharfe Absorptionen auf; nach kurzen Wellen folgen eine große Anzahl etwas unschärferer Linien. Anschließend folgt ein Spektrum, das man vielleicht zu dem des CoCl_2 in Beziehung setzen kann (vgl. Fig. 7). Die Verschiebung gegen das CoCl_2 -Spektrum, gemessen an der kurzwelligen Komponente des Doublets, würde 320 cm^{-1} nach kürzeren Wellen betragen.

Bei CoCl_2 -Konzentrationen über 7% CoCl_2 tritt das Spektrum des wasserfreien CoCl_2 in seiner ursprünglichen Lage auf. Es scheidet sich also CoCl_2 ab, wie auch Bassett und Bedwell¹⁾ beobachteten.

In Schmelzen mit wenig CoCl_2 tritt ein Absorptionsspektrum auf, das sich aus zwei Teilen zusammensetzen scheint I. aus einem

Tabelle 20

$\text{ZnCl}_2\text{-CoCl}_2$		
— 189°		
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	
13886	28 s	
13978	16 ch	
14020	24 ch	
14070	12 m	
14135	12 ch	
14420	60 m	
15010	200 m	
15445	170 ch	
15577	65 ch	
15780	80 m	
15978	65 m	
16125	170 m	
16332	57 ch	
16500	80 s	
16715	50 s	
17005	70 ch	
18065	170 m	
18387	65 ch	
18975	80 ch	
19135	100 ch	
19352	105 ch	
19697	85 ch	
19985	110 ch	
20145	80 ch	
22335	40 m	
22645	100 ch	

Tabelle 21

$\text{ZnBr}_2\text{-CoBr}_2$		
— 189°		
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	
13230	58 ch	
13293	18 s	
13331	17 m	
13360	21 m	
13438	18 m	
13481	15 m	
21030	80 ch	
21394	32 ch	
21437	55 m	
21477	25 ch	
21655	70 ch	
21710	40 m	
21752	55 ch	
22090	70 ch	
22277	35 ch	
22542	65 ch	
23336	43 ch	
23667	45 ch	

Tabelle 22

$\text{ZnJ}_2\text{-CoJ}_2$		
— 189°		
$\nu \text{ cm}^{-1}$	Br. u. Int.	
13107	15 ch	
13230	100 s	
13375	80 ch	
13510	100 s	
13623	45 ch	
13685	30 ch	
13857	35 ch	
13970	60 s	
14055	50 s	
14215	90 ch	
14415	150 m	
14642	115 ch	
14888	125 ch	
18826	32 ch	
19167	65 ch	
19395	110 ch	
19798	75 eh	
20067	105 ch	
20575	70 ch	
20947	85 ch	
23350	25 ch	

1) H. Bassett u. W. L. Bedwell, a. a. O.

dem CoCl_2 sehr ähnlichen, nach kürzeren Wellen verschobenen Teil und 2. einem durch große Schärfe ausgezeichnetem Teil im Rot und Infrarot.

Bei den grünlich-blauen $\text{ZnBr}_2\text{-CoBr}_2$ - und den braunen $\text{ZnJ}_2\text{-CoJ}_2$ -Schmelzen liegt ähnliches Verhalten vor. Die Spektren sind in Fig. 5 wiedergegeben. Der mittlere Teil wurde dabei weiter nicht untersucht.

8. Schmelzen von Alkalosalzen mit Kobaltsalzen

(Fig. 8, Tabellen 23—25)

Schmilzt man CoCl_2 mit Salzen zusammen, die einem anderen Kristallsystem angehören, so muß eine starke Beeinflussung stattfinden. Dies ist sehr deutlich in den Schmelzen CoCl_2 mit NaCl , KCl und LiCl zu sehen. Es treten Spektren auf, die von dem des reinen Grundmaterials vollständig verschieden sind. Die Ur-

Tabelle 23

$\text{NaCl}\text{-CoCl}_2$		$\nu \text{ cm}^{-1}$		Br. u. Int.	
		$\nu \text{ cm}^{-1}$		$\nu \text{ cm}^{-1}$	
		$- 189^\circ$		$- 189^\circ$	
Absorption		Absorption			
von		15530	bis	17615	70 ch
14305	bis	15730		17895	110 ch
16355	—	16490		18105	70 ch
16542	55 s	16757		18582	35 ch
16665	50 ch	16860	115 m	18627	25 ch
16720	20 ch	17045	60 ch	18786	28 m
16832	55 ch	17287	70 ch	18845	20 m
17417	25 ch	17800	245 s	18915	40 ch
17467	35 m	18145	60 s	18960	20 m
17517	35 ch	18435	80 s	19012	25 m
17643	45 ch	18692	90 m	19055	20 s
17846	60 m	19057	185 ch	19110	20 ch
18362	45 s	19397	205 ch	19205	60 m
18630	40 m	19827	255 ch	19320	40 ch
18872	55 ch	20350	255 ch		
19010	80 ch	21050	310 ch		
19212	85 ch	21407	250 ch		
19840	120 ch	21807	145 ch		
20102	85 ch	21957	55 ch		
20223	45 ch	22247	135 ch		
20357	45 ch	22492	65 ch		
20482	45 ch		275 ch		
20793	95 ch				
22110	40 m				
22462	35 ch				
22745	130 ch				

Tabelle 24

$\text{KCl}\text{-CoCl}_2$		$\nu \text{ cm}^{-1}$		Br. u. Int.	
		$\nu \text{ cm}^{-1}$		$\nu \text{ cm}^{-1}$	
		$- 189^\circ$		$- 189^\circ$	
Absorption		Absorption			
von		15530	bis	17615	70 ch
14305	bis	15730		17895	110 ch
16355	—	16490		18105	70 ch
16542	55 s	16757		18582	35 ch
16665	50 ch	16860	115 m	18627	25 ch
16720	20 ch	17045	60 ch	18786	28 m
16832	55 ch	17287	70 ch	18845	20 m
17417	25 ch	17800	245 s	18915	40 ch
17467	35 m	18145	60 s	18960	20 m
17517	35 ch	18435	80 s	19012	25 m
17643	45 ch	18692	90 m	19055	20 s
17846	60 m	19057	185 ch	19110	20 ch
18362	45 s	19397	205 ch	19205	60 m
18630	40 m	19827	255 ch	19320	40 ch
18872	55 ch	20350	310 ch		
19010	80 ch	21050	250 ch		
19212	85 ch	21407	145 ch		
19840	120 ch	21807	55 ch		
20102	85 ch	21957	135 ch		
20223	45 ch	22247	65 ch		
20357	45 ch	22492	275 ch		

Tabelle 25

$\text{LiCl} + \text{CoCl}_2$		$\nu \text{ cm}^{-1}$		Br. u. Int.	
		$\nu \text{ cm}^{-1}$		$\nu \text{ cm}^{-1}$	
		$- 189^\circ$		$- 189^\circ$	
Absorption		Absorption			
von		15530	bis	17615	70 ch
14305	bis	15730		17895	110 ch
16355	—	16490		18105	70 ch
16542	55 s	16757	115 m	18582	35 ch
16665	50 ch	16860	60 ch	18627	25 ch
16720	20 ch	17045	70 ch	18786	28 m
16832	55 ch	17287	245 s	18845	20 m
17417	25 ch	17800	60 s	18915	40 ch
17467	35 m	18145	80 s	18960	20 m
17517	35 ch	18435	90 m	19012	25 m
17643	45 ch	18692	185 ch	19055	20 s
17846	60 m	19057	205 ch	19110	20 ch
18362	45 s	19397	255 ch	19205	60 m
18630	40 m	19827	255 ch	19320	40 ch
18872	55 ch	20350	310 ch		
19010	80 ch	21050	250 ch		
19212	85 ch	21407	145 ch		
19840	120 ch	21807	55 ch		
20102	85 ch	21957	135 ch		
20223	45 ch	22247	65 ch		
20357	45 ch	22492	275 ch		

1
9
3
5

XUM

sachen dieses eigentümlichen Verhaltens sind wohl darin zu suchen, daß die Schmelzkomponenten vielleicht miteinander Verbindungen eingehen, ähnlich wie Ferrari und Baroni¹⁾ durch thermische

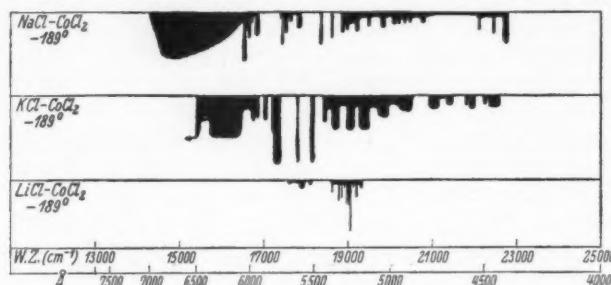


Fig. 8. Absorption der Schmelzen CoCl_2 mit Alkalihalogeniden

Analysen an den Schmelzen $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ fanden. Die Verbindungen können dann ganz andere Spektren zeigen.

Zusammenfassung über Co-Salze

In den Spektren der Co-Salze wurden folgende Gesetzmäßigkeiten gefunden.

1. Die Spektren der Co-Salze bestehen
 1. aus linienhaften starken,
 2. aus breiten und schwachen Absorptionen,
 3. dazu kommt noch bei $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eine starke kontinuierlich ausschende Absorption, die sich aber bei dünnen Kristallen in ein Dublett aufspalten ließ.
2. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde auf Pleochroismus untersucht.
3. Das Absorptionsspektrum von $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegt gegenüber $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf Seiten längerer Wellen.
4. Wird den Salzen H_2O entzogen, so tritt eine Verschiebung nach längeren Wellen auf.
5. Durch isomorphe Einlagerung von CoCl_2 in ZnCl_2 tritt eine Verschiebung auf, außerdem erscheint noch ein vollständig neues Spektrum.
6. Schmelzen von CoCl_2 mit Alkalihalogeniden zeigen Spektren, die keine merkliche Ähnlichkeit mit dem des reinen CoCl_2 zeigen.

1) A. Ferrari u. A. Baroni, Atti Line. (6) 7. S. 848. 1928.

IV. Vergleiche mit Erscheinungen an anderen Kristallen

Die linienhaften Absorptionen werden bei Abkühlung auf -189° nach kürzeren Wellen verschoben. Die Verschiebung beträgt bei den Mn"-Salzen (Grundterm ${}^6S_{1/2}$) nur einige cm^{-1} , während sie bei den Co"-Salzen von erheblich größerem Betrage ist. Darin und ebenfalls in der Schärfe der Linien ähneln die Mn-Salze den seltenen Erden. So beobachteten Freed und Spedding¹⁾ am Gd^{+++} , dessen Grundterm 6S ist, eine Verschiebung von 6 cm^{-1} bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf flüssigen Wasserstoff. Nach Bose und Datta²⁾ war für das Gd^{+++} diese geringe Verschiebung zu erwarten. Magnetisch verhalten sich die Kristalle, in denen nur das s-Moment wirksam ist, fast isotrop, unabhängig von ihrer Kristallsymmetrie, was von Jackson³⁾ für verschiedene Mn-Salze bestätigt wurde. Im Absorptionsspektrum von $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ äußert sich der Einfluß der verschiedenen Achsen nur in Intensitätswechseln der einzelnen linienhaften Komponenten, im Gegensatz zu $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bei dem auch noch gewisse Verschiebungen auftreten.

Es zeigte sich, daß die Spektren der Mn"- und Co"-Salze vom Kristallwassergehalt der Verbindung abhängig sind. Bei zunehmendem H_2O -Gehalt tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellen ein. Genau so verhält sich die Zn-Salz-Co-Salzschmelze. Ähnliche Verschiebungen beobachtete Tomaschek⁴⁾ an Phosphoren. Er stellte fest, daß durch Störung der Elektronenübergang nach Rot verschoben wird. Wird beim Grundmaterial die Gitterkonstante kleiner, so werden durch die Annäherung der einzelnen Atome die Störungen größer und es resultiert eine Rotverschiebung. Bei abnehmendem H_2O -Gehalt der Verbindung geht die abschirmende Wirkung dieser Moleküle zurück und als Folgeerscheinung tritt Rotverschiebung auf. Da die Gitterkonstante des $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ kleiner ist als die des $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾, so erklärt sich auch hierdurch die Lage der Spektren. Die Richtung der Verschiebung stimmt auch überein mit derjenigen, die Ephraim⁷⁾ an den Erbiumsalzen gefunden hat, wonach Rotverschiebung eintritt durch Ersatz von Cl durch Br und J. Die Verschiebung ist bei den Mn-Salzen von be-

1) F. H. Freed u. G. C. Spedding, Phys. Rev. **34**. S. 945. 1929.

2) D. M. Bose u. S. Datta, Ztschr. f. Phys. **80**. S. 376. 1933; D. M. Bose u. P. K. Raha, ebenda **80**. S. 361. 1933.

3) L. C. Jackson, Proc. Roy. Soc. **144**. S. 695. 1933.

4) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **65**. S. 208—214. 1921.

5) A. Ferrari u. F. Giorgi, Atti Lincei. (6) **9**. S. 1134. 1929.

6) P. P. Ewald u. C. Hermann, Strukturberichte 1913—1926. S. 161.

7) F. Ephraim, a. a. O.

deutend kleinerem Betrage als bei den Co-Salzen. Bei ersteren müssen die Elektronenbahnen, die zur Absorption Veranlassung geben, gegen äußere Einflüsse gut abgeschützt sein, fast so gut wie bei den seltenen Erden. Die Co-Salze sind dagegen den äußeren Einflüssen in viel stärkerem Maße ausgesetzt.

Es ist auch versucht worden, Mn und Co in ein Grundmaterial einzubetten. Nach Tomaschek¹⁾ treten bei ZnSMn drei Banden auf, deren Erregungsmaxima im Ultraviolett, die Absorptionsstellen des Phosphors entsprechen, mit den hier gefundenen Absorptionen an Kristallen übereinstimmen. Die sichtbaren Absorptionen des Phosphors²⁾ liegen bei 440, 497, 463 m μ . Sie stimmen vielleicht mit den hier gefundenen überein, da solche Verschiebungen durch Einbettung in das Grundmaterial durchaus möglich sind. Ein ZnSCo-Phosphor zeigt eine einigermaßen helle und auffallend scharfe Bande bei 565 m μ , die als Nulllinie anzusprechen sein dürfte und sich mit den starken Absorptionen der Co-Salze in Zusammenhang bringen ließe.

In den Spektren der Co-Salze lassen sich Frequenzen von 480 cm⁻¹ finden. Die Größenordnung könnte vielleicht auf Kristallgitterschwingungen schließen lassen, worüber Untersuchungen des Temperaturverhaltens Aufschluß geben könnten.

Die Untersuchung an MnCl₂·4H₂O und MnBr₂·4H₂O zeigt, daß das Spektrum des Chlorides bedeutend schärfer ist als das des Bromides. Das Bromid hat kleinere Θ -Werte als das Chlorid, so daß die Wärmeschwingungen erst bei tieferen Temperaturen abklingen und daher bei gleicher abs. Temperatur im Bromid noch merklich verbreiternd wirken.

Herrn Prof. Grüneisen danke ich für das Interesse an der Arbeit und die zur Verfügung gestellten Mittel des Instituts. Insbesondere dankte ich Herrn Prof. Tomaschek, der mir nicht nur die Anregung zu dieser Arbeit gab, sondern sie auch durch sein stetes Interesse wesentlich gefördert hat.

1) R. Tomaschek, a. a. O.

2) R. Tomaschek u. Ph. Lenard, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz S. 388.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 22. Dezember 1934)

Zur Vielfachstreuung an kleinen Kugeln

Von Walter Trinks¹⁾

(Mit 3 Figuren)

Die Frage nach den Farben kolloidaler Lösungen ist bereits von Mie²⁾ in recht zufriedenstellender Weise beantwortet worden. Jedoch ging er von der Voraussetzung schwacher Konzentrationen aus, welche die Vernachlässigung der Wechselwirkung benachbarter Teilchen zuläßt. Diese Annahme wird jedoch nicht immer zutreffend sein. Von einer gewissen Dichte der kolloidalen Teilchen ab wird der an einem Teilchen einfallende Lichtzustand erheblich von dem einer ebenen Welle abweichen. Damit ist eine Änderung der von Mie gefundenen Frequenzabhängigkeit der Streuintensität zu erwarten, wie sie Mögliche bereits für ein einfallendes, konvergentes Lichtbündel nachgewiesen hat³⁾. Tatsächlich weichen ja die Farben stärker konzentrierter kolloidaler Lösungen wesentlich von den Mieschen Ergebnissen ab.

Es ist nun die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, wie sich die Streuintensität eines kolloidalen Kugelchens ändert, wenn noch ein zweites solches Teilchen in seine unmittelbare Nähe rückt, wenn also der sich einstellende Lichtzustand die elektromagnetischen Grenzbedingungen an der Oberfläche nicht nur einer sondern zweier kleiner Kugeln zu erfüllen hat. Es erweist sich dazu als notwendig, ein und dasselbe elektromagnetische Feld in den Koordinaten zweier verschiedener Polarkoordinatensysteme zu beschreiben, den beiden nämlich, deren Ausgangspunkte in den Mittelpunkten der beiden streuenden Teilchen liegen. Diese Teilaufgabe, welche die Hauptschwierigkeit der vorliegenden Untersuchungen bildet, ist in § 3 und § 4 gelöst worden, nachdem in § 2 der Lösungsweg kurz skizziert ist und in § 1 eine Übersicht über die Lösung gegeben ist für den Fall, daß nur ein streuendes Teilchen vorliegt. In § 5 ist das rechnerische Ergebnis in einigen speziellen Fällen diskutiert. Es zeigt sich, daß sehr wesentliche Änderungen des Mieschen Ergebnisses eintreten, wenn die Teilchen unmittelbar

1) Dissertation der Philosoph. Fakultät der Universität Berlin.

2) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 377. 1908.

3) F. Mögliche, Ann. d. Phys. [5] 17. S. 825. 1933.

benachbart sind, während diese Änderungen bereits zu vernachlässigen sind, wenn der Teilchenabstand zwei bis drei Teilchendurchmesser übersteigt. Schließlich ergibt sich noch, daß die Untersuchung des allgemeinen Falles beliebig vieler Teilchen keine besonderen mathematischen Schwierigkeiten mehr mit sich bringt, sondern nur noch eine Sache der numerischen Rechnung ist.

**§ 1. Das elektromagnetische Feld einer Lichtwelle
in Polarkoordinaten und die Erfüllung der Grenzbedingungen
an der Oberfläche einer Kugel¹⁾**

Das durch seine Feldstärken \mathfrak{E} und \mathfrak{H} in Polarkoordinaten r , ϑ , φ gegebene elektromagnetische Feld einer Lichtwelle läßt sich in zwei Teilstufen $\mathfrak{E}^{(1)}, \mathfrak{H}^{(1)}$ und $\mathfrak{E}^{(2)}, \mathfrak{H}^{(2)}$ aufspalten, von denen jedes aus einem skalaren Potential abgeleitet werden kann, dem „elektrischen“ Potential Π^E und dem „magnetischen“ Potential Π^H . Die Feldstärkekomponenten der Teilstufen sind mit den Potentialen durch die folgenden Beziehungen verknüpft:

$$(1) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_r^{(1)} = \frac{\partial^2 r \Pi^E}{\partial r^2} + k^2 r \Pi^E, & \mathfrak{H}_r^{(2)} = \frac{\partial^2 r \Pi^H}{\partial r^2} + k^2 r \Pi^H, \\ \mathfrak{E}_\vartheta^{(1)} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \Pi^E}{\partial r \partial \vartheta}, & \mathfrak{H}_\vartheta^{(2)} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \Pi^H}{\partial r \partial \vartheta}, \\ \mathfrak{E}_\varphi^{(1)} = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial^2 r \Pi^E}{\partial r \partial \varphi}, & \mathfrak{H}_\varphi^{(2)} = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial^2 r \Pi^H}{\partial r \partial \varphi}, \\ \mathfrak{H}_r^{(1)} = 0, & \mathfrak{E}_r^{(2)} = 0, \\ \mathfrak{H}_\vartheta^{(1)} = \frac{\sigma + i \omega}{c} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial r \Pi^E}{\partial \vartheta}, & \mathfrak{E}_\vartheta^{(2)} = - \frac{i \omega}{c} \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial r \Pi^H}{\partial \vartheta}, \\ \mathfrak{H}_\varphi^{(1)} = - \frac{\sigma + i \omega}{c} \frac{1}{r} \frac{\partial r \Pi^E}{\partial \vartheta}, & \mathfrak{E}_\varphi^{(2)} = \frac{i \omega}{c} \frac{1}{r} \frac{\partial r \Pi^H}{\partial \vartheta}, \end{cases}$$

wobei $k^2 = - \frac{i \omega}{c} \cdot \frac{\sigma + i \omega}{c}$ ist. Beide Potentiale genügen der Differentialgleichung:

$$(2) \quad \Delta \Pi + k^2 \Pi = 0.$$

Der Ansatz $\Pi = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ führt auf die folgenden linearen Differentialgleichungen:

$$(3a) \quad \frac{d^2 r R}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{\alpha}{r^2} \right) r R = 0,$$

$$(3b) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) + \left(\alpha - \frac{\beta}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0,$$

$$(3c) \quad \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \beta \Phi = 0.$$

1) Vgl. Handb. d. phys. Optik I, S. 646, Verlag J. A. Barth, Leipzig.

Als zwei linear unabhängige Integrale von (3a) ergeben sich die Besselschen Funktionen:

$$rR = \sqrt{kr} J_{n+\frac{1}{2}}(kr), \quad rR = \sqrt{kr} J_{-n-\frac{1}{2}}(kr).$$

Es erweist sich jedoch in dem vorliegenden Problem der Beugung an kugelförmigen Teilchen als vorteilhaft, ein anderes Fundamentalsystem einzuführen, nämlich:

$$(4) \quad \begin{cases} rR = \psi_n(kr) = \left(\frac{\pi \cdot k \cdot r}{2}\right)^{1/2} J_{n+\frac{1}{2}}(kr), \\ rR = \Psi_n(kr) = \left(\frac{\pi kr}{2}\right)^{1/2} \left[J_{n+\frac{1}{2}}(kr) - e^{i\left(\frac{2n+1}{2}\right)\pi} J_{-n-\frac{1}{2}}(kr) \right], \end{cases}$$

wobei

$$(5) \quad J_\nu(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{\nu+2n}}{2^{\nu+2n} n! \Gamma(\nu+n+1)}.$$

Die Integrale von (3b) sind die Kugelfunktionen und ihre Zuordneten:

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_n^m(y) = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n} \cdot n(n-1) \cdots (n-m+1)(1-y^2)^{\frac{m}{2}} \\ \quad \cdot \left\{ y^{n-m} - \frac{(n-m)(n-m-1)}{2(2n-1)} y^{n-m-2} \right. \\ \quad + \frac{(n-m)(n-m-1)(n-m-2)(n-m-3)}{2 \cdot 4 \cdot (2n-1)(2n-3)} y^{n-m-4} \\ \quad - \cdots + \cdots \right\}. \end{array} \right.$$

Die Differentialgleichung (3c) hat schließlich die trigonometrischen Funktionen $\sin m\varphi$, $\cos m\varphi$ zu Integralen. Als spezielle Integrale der Differentialgleichung (2) ergeben sich demnach die Produkte:

$$\frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) \frac{\cos m\varphi}{\sin m\varphi}, \quad \frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) \frac{\cos m\varphi}{\sin m\varphi}.$$

Die allgemeinen Integrale lassen sich als Summen solcher Produkte darstellen:

$$(7a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi^e = \frac{1}{k} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left\{ \frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [e_{n,m} \cos m\varphi + \bar{e}_{n,m} \sin m\varphi] \right. \\ \quad \left. + \frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [E_{n,m} \cos m\varphi + E_{n,m} \sin m\varphi] \right\}, \end{array} \right.$$

$$(7b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi^h = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \left\{ \frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [h_{n,m} \cos m\varphi + \bar{h}_{n,m} \sin m\varphi] \right. \\ \quad \left. + \frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [H_{n,m} \cos m\varphi + \bar{H}_{n,m} \sin m\varphi] \right\}. \end{array} \right.$$

Verlangt man, daß die Feldstärken für $r = 0$ endlich bleiben, so fallen die Summanden mit den Funktionen $\frac{\Psi_n(kr)}{kr}$ fort, da diese im Nullpunkt einen Pol haben. Damit ist der an einer Kugel einfallende Lichtzustand durch folgende beiden Potentiale gegeben:

$$(8) \quad \begin{cases} \Pi^e = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [e_{n,m} \cos m\varphi + e_{n,m} \sin m\varphi], \\ \Pi^h = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [h_{n,m} \cos m\varphi + h_{n,m} \sin m\varphi]. \end{cases}$$

Die elektromagnetischen Grenzbedingungen an der Oberfläche der Kugel verlangen dann, daß zu diesem einfallenden Felde ein Streufeld mit folgenden Potentialen tritt:

$$(9) \quad \begin{cases} \Pi^E = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [E_{n,m} \cos m\varphi + E_{n,m} \sin m\varphi], \\ \Pi^H = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) [H_{n,m} \cos m\varphi + H_{n,m} \sin m\varphi], \end{cases}$$

wobei

$$(10) \quad \begin{cases} E_{n,m} = C_n e_{n,m}, & H_{n,m} = D_n h_{n,m} \\ \bar{E}_{n,m} = C_n \bar{e}_{n,m}, & \bar{H}_{n,m} = D_n \bar{h}_{n,m} \end{cases}$$

ist, mit

$$C_n = - \frac{\alpha \psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \beta \psi_n(\beta) \psi_n'(\alpha)}{\alpha \Psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \beta \Psi_n'(\beta) \psi_n(\alpha)},$$

$$D_n = \frac{\psi_n(\alpha) [\beta \psi_n(\beta)]' - \psi_n(\beta) [\alpha \psi_n(\alpha)]'}{\Psi_n(\alpha) [\beta \psi_n(\beta)]' - \psi_n(\beta) [\alpha \Psi_n(\alpha)]'}.$$

Hierin bedeuten $\alpha = k \cdot a$, $\beta = k_i \cdot a$, wenn a der Kugelradius und k_i die k entsprechende Größe im Innern der Kugel ist.

Für den Fall sehr kleiner Kugeldurchmesser ($2a < 0,1 \mu$) findet Mie, daß nur C_1 wesentlich von Null verschieden ist, während alle übrigen C_n und sämtliche D_n gleich Null gesetzt werden können. Für diesen Fall, auf den sich auch die vorliegende Arbeit beschränkt, gehen die Gl. (9) für die Streupotentiale über in:

$$(11) \quad \begin{cases} \Pi^E \approx \frac{1}{k} \frac{\Psi_1(kr)}{kr} (E_{10} P_1(\cos \vartheta) + P_1^1(\cos \vartheta) [E_{11} \cos \varphi + E_{11} \sin \varphi]), \\ \Pi^H \approx 0. \end{cases}$$

§ 2. Aufgabe und Lösungsweg

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Arbeit festzustellen, wie sich das von einem kolloidalen, kugelförmigen Teilchen \mathfrak{K}_1 durch eine ebene Lichtwelle verursachte Streufeld ändert, dadurch, daß noch ein zweites solches Teilchen \mathfrak{K}_2 in die unmittelbare Nähe des ersten rückt. Zur Lösung dieser Aufgabe sei das Streufeld \mathfrak{S}_1 des

Teilchens \mathfrak{K}_1 durch seine Potentiale in der Form der Gl. (11) gegeben, und zwar in Polarkoordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1$ mit dem Mittelpunkt von \mathfrak{K}_1 als Ursprung. Ebenso sei das Streufeld \mathfrak{S}_2 des Teilchens \mathfrak{K}_2 durch seine Potentiale in Polarkoordinaten $r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ um den Mittelpunkt von \mathfrak{K}_2 gegeben. Aus dem Streufelde \mathfrak{S}_2 und dem Felde der einfallenden ebenen Welle sind nun die Potentiale des bei \mathfrak{K}_1 einfallenden Feldes in Koordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1$ zu berechnen. Dann sind nämlich die Grenzbedingungen an der Oberfläche von \mathfrak{K}_1 anwendbar und liefern ein System von Beziehungen zwischen den Streuintensitäten von \mathfrak{S}_1 und denen von \mathfrak{S}_2 . Entsprechend sind aus \mathfrak{S}_1 und dem Felde der ebenen Welle die Potentiale des bei \mathfrak{K}_2 einfallenden Feldes in Koordinaten $r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ zu berechnen. Die Grenzbedingungen an der Oberfläche von \mathfrak{K}_2 liefern ein zweites Gleichungssystem zwischen den Streuintensitäten von \mathfrak{S}_1 und \mathfrak{S}_2 . Aus beiden Systemen von Gleichungen sind diese Intensitäten zu berechnen.

Die Hauptschwierigkeit liegt darin, aus den Potentialen z. B. des Streufeldes \mathfrak{S}_2 in $r_2, \vartheta_2, \varphi_2$ die Potentiale desselben Feldes aber in Koordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi_1$ auszudrücken. Diese Teilaufgabe vereinfacht sich wesentlich, wenn man die Polarkoordinatensysteme um die beiden Teilchenmittelpunkte so wählt, daß sie in der Polarachse und in der Halbebene $\varphi = 0$ übereinstimmen. Mit $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ sind dann die Feldstärkekomponenten des betrachteten Feldes in Richtung φ : E_φ und H_φ der Größe und Richtung nach in beiden Systemen (für ein und denselben Punkt) einander gleich. Indem wir diese Gleichheit beachten und die Feldstärkekomponenten nach Gl. (1) durch die Potentiale ausdrücken, erhalten wir Beziehungen zwischen den Potentialen in $r_1, \vartheta_1, \varphi_1$ und den Potentialen desselben Feldes in $r_2, \vartheta_2, \varphi_2$. Um diese Beziehungen auswerten zu können, wird es sich als nötig erweisen, Produkte der Form

$$\frac{\Psi_n(kr_2)}{kr_2} P_n^m(\cos \vartheta_2) \frac{\cos m\varphi}{\sin m\varphi}$$

auf Koordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi$ zu transformieren. Diese Aufgabe soll zunächst im folgenden Paragraphen gelöst werden.

§ 3. Transformation der Produkte $\frac{\Psi_n(kr)}{kr} P_n^m(\cos \vartheta) \frac{\cos m\varphi}{\sin m\varphi}$
auf Polarkoordinaten um einen neuen Koordinatenanfangspunkt
auf der Achse

Es handelt sich um die Transformation, welche den Ursprung des Polarkoordinatensystems aus dem Mittelpunkt des einen Teilchens in den Mittelpunkt des anderen Teilchens verlegt. Wie schon

vorher bemerkt wurde, sollen die Koordinatensysteme in der Achse und der Ebene $\varphi = 0$ übereinstimmen. Dann ist die Transformation gegeben durch:

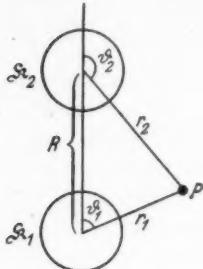


Fig. 1

$$(12) \quad \begin{cases} r_2 \cos \vartheta_2 = r_1 \cos \vartheta_1 - R, \\ r_2 \sin \vartheta_2 = r_1 \sin \vartheta_1, \\ \varphi_2 = \varphi_1 = \varphi \end{cases} \quad [\text{Vgl. Fig. 1}].$$

Aus den ersten beiden Gleichungen von (12) folgt noch:

$$(12a) \quad r_2^2 = r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \vartheta_1.$$

Diese Transformation ist nun anzuwenden auf Produkte der Form:

$$(13a) \quad \frac{\Psi_n(kr_2)}{kr_2} P_n^m(\cos \vartheta_2) \cos m\varphi.$$

Daher ist der folgende Ausdruck zu untersuchen:

$$(13b) \quad \frac{\Psi_n(k\sqrt{r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \vartheta_1})}{k\sqrt{r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \vartheta_1}} P_n^m \left\{ \frac{r_1 \cos \vartheta_1 - R}{\sqrt{r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \vartheta_1}} \right\} \cos m\varphi.$$

Das Produkt (13a) ist eine Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta V + k^2 V = 0.$$

Da diese Differentialgleichung gegen Parallelverschiebungen invariant ist, muß eine Lösung in alten Koordinaten durch eine Summe von Lösungen in neuen Koordinaten darstellbar sein, so daß von folgendem Ansatz ausgegangen werden kann:

$$(14a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_n(kr_2)}{kr_2} P_n^m(\cos \vartheta_2) \cos m\varphi \\ = \sum_{\nu, \mu} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_1) [A_{\nu, \mu}^{n, m} \cos \mu\varphi + B_{\nu, \mu}^{n, m} \sin \mu\varphi] \\ + \sum_{\nu, \mu} \frac{\Psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_1) [B_{\nu, \mu}^{n, m} \cos \mu\varphi + A_{\nu, \mu}^{n, m} \sin \mu\varphi] \end{array} \right.$$

Da der Ausdruck links für $r_1 = 0$, also $r_2 = R$, endlich bleibt, muß rechts die zweite Summe fortfallen, da die Funktionen $\frac{\Psi_\nu(kr_1)}{kr_1}$ für $r_1 = 0$ einen Pol haben. Indem wir ferner links und rechts mit $\cos m\varphi$ multiplizieren und über φ von 0 bis 2π integrieren, folgt bei Berücksichtigung der Orthogonalitätseigenschaften der trigonometrischen Funktionen aus (14a):

$$(14b) \quad \frac{\Psi_n(kr_2)}{kr_2} P_n^m(\cos \vartheta_2) = \sum_\nu A_\nu^{n, m} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^m(\cos \vartheta_1).$$

Setzen wir $kr_2 = \zeta$, $kr_1 = z$ und $(kR) = Z$, so folgt aus (14b)

$$(15) \quad \frac{\psi_n(\zeta)}{\zeta} P_n^m(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} A_{\nu}^{n,m} \frac{\psi_{\nu}(z)}{z} P_{\nu}^m(\cos \vartheta_1).$$

Wir zerlegen

$$(16) \quad \frac{\psi_n(\zeta)}{\zeta} = \frac{\psi_n(\zeta)}{\zeta} - i \frac{\chi_n(\zeta)}{\zeta},$$

wobei nach Gl. (4)

$$\psi_n(\zeta) = \left(\frac{\pi \zeta}{2}\right)^{1/2} J_{n+\frac{1}{2}}(\zeta), \quad \chi_n(\zeta) = (-1)^n \left(\frac{\pi \zeta}{2}\right)^{1/2} J_{-n-\frac{1}{2}}(\zeta).$$

Dann sei $A_{\nu}^{n,m}$ so in $B_{\nu}^{n,m}$ und $C_{\nu}^{n,m}$ zerlegt, daß

$$(15a) \quad \frac{\psi_n(\zeta)}{\zeta} P_n^m(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} B_{\nu}^{n,m} \frac{\psi_{\nu}(z)}{z} P_{\nu}^m(\cos \vartheta_1),$$

$$(15b) \quad \frac{\chi_n(\zeta)}{\zeta} P_n^m(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} C_{\nu}^{n,m} \frac{\psi_{\nu}(z)}{z} P_{\nu}^m(\cos \vartheta_1).$$

Zur Ermittlung der noch unbestimmten Koeffizienten $B_{\nu}^{n,m}$, $C_{\nu}^{n,m}$ sollen die Zylinder- und Kugelfunktionen rechts und links in den Gl. (15a) und (15b) in Reihen entwickelt werden, die nach den Potenzen ihrer Argumente fortschreiten. Aus den Gl. (4) und (5) folgt:

$$(17a) \quad \frac{\psi_n(x)}{x} = \sum_{\kappa=0}^{\infty} c_n^{\kappa} x^{n+2\kappa} \text{ mit } c_n^{\kappa} = \frac{(-1)^{\kappa} \sqrt{\pi}}{2^{n+1+2\kappa} \kappa! \Gamma(n+\frac{1}{2}+\kappa+1)}.$$

Nun gilt aber nach Gauss:

$$\frac{2^{2\xi} \Gamma(\xi+1) \Gamma(\xi+\frac{1}{2})}{\Gamma(2\xi+1)} = \sqrt{\pi},$$

ferner $\Gamma(p+1) = p!$, daher wird:

$$\Gamma\left(n+\kappa+\frac{1}{2}+1\right) = \frac{\sqrt{\pi} 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n+2\kappa+1)}{2^{n+\kappa+1}},$$

so daß

$$(17b) \quad c_n^{\kappa} = \frac{(-1)^{\kappa}}{2^{\kappa} \kappa! 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n+2\kappa+1)}$$

wird. Ferner folgt auf den Gl. (4) und (5):

$$(18a) \quad \frac{\chi_n(x)}{x} = \sum_{\kappa=0}^{\infty} e_n^{\kappa} x^{2\kappa-n-1}$$

mit

$$(18b) \quad e_n^{\kappa} = \frac{(-1)^{n+\kappa} \sqrt{\pi}}{2^{2n-\kappa} \kappa! \Gamma(\kappa+1-n-\frac{1}{2})},$$

und aus Gl. (6)

$$(19) \quad P_n^m(y) = \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{n-m}{2}\right]} d_{n,m}^{\lambda} y^{n-m-2\lambda} (1-y^2)^{m/2},$$

wobei sich die Koeffizienten $d_{n,m}^k$ jeweils aus Gl. (6) ergeben. Indem wir nun die Gl. (17), (18), (19) auf Gl. (15 a) anwenden und zugleich die einzelnen Faktoren links passend zusammenfassen, erhalten wir:

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} c_{\nu}^{\nu} d_{n,m}^{\lambda} \zeta^{2(\nu+\lambda)} (\zeta \cos \vartheta_2)^{n-2\lambda-m} (\zeta \sin \vartheta_2)^m \\ = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} B_{\nu}^{n,m} c_{\nu}^{\sigma} d_{n,m}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-m-2\tau} (\sin \vartheta_1)^m. \end{array} \right.$$

Da wegen Gl. (12)

$\zeta^2 = Z^2 + z^2 - 2Zz \cos \vartheta_1$ und $\zeta \cos \vartheta_2 = z \cos \vartheta_1 - Z$, ergibt sich nach dem Binomischen Satz:

$$(21 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\zeta^2)^{\nu+\lambda} = \sum_{q=0}^{\nu+\lambda} (-2)^q \binom{\nu+\lambda}{q} \sum_{t=0}^{(\nu+\lambda-q)} \binom{\nu+\lambda-q}{t} \\ \cdot Z^{2(\nu+\lambda-q-t)+q} z^{q+2t} (\cos \vartheta_1)^q, \end{array} \right.$$

$$(21 \text{ b}) \quad (\zeta \cos \vartheta_2)^{n-2\lambda-m} = \sum_{p=0}^{n-2\lambda-m} \binom{n-2\lambda-m}{p} (-Z)^{n-2\lambda-m-p} z^p (\cos \vartheta_1)^p.$$

(21 a) und (21 b) in Gl. (20) eingesetzt, ergibt

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{n-m}{2}\right]} c_{\nu}^{\nu} d_{n,m}^{\lambda} \sum_{p=0}^{(n-2\lambda-m)} \sum_{q=0}^{(\nu+\lambda)} \sum_{t=0}^{(\nu+\lambda-q)} (-1)^{n-m-2\lambda-p} \\ (-2)^q \binom{n-2\lambda-m}{p} \binom{\nu+\lambda}{q} \binom{\nu+\lambda-q}{t} \\ \cdot Z^{n-m+2n-(p+q+2t)} z^{p+q+2t} (\cos \vartheta_1)^{p+q} (z \sin \vartheta_1)^m \\ = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} B_{\nu}^{n,m} c_{\nu}^{\sigma} d_{n,m}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-m-2\tau} (\sin \vartheta_1)^m. \end{array} \right.$$

Die Koeffizienten $B_{\nu}^{n,m}$ ergeben sich nun, indem man die Faktoren von $\mathfrak{T}_k^m = z^k \cdot (\cos \vartheta_1)^k (z \sin \vartheta_1)^m$ links und rechts miteinander vergleicht¹⁾. Dieser Koeffizientenvergleich braucht jedoch nicht all-

1) \mathfrak{T}_k^m kommt nur in dem Produkt

$$B_{k+m}^{n,m} \cdot \frac{\psi_{k+m}(z)}{z} P_{k+m}^m (\cos \vartheta_1)$$

vor, denn z^{k+m} ist die niedrigste Potenz von z in $\frac{\psi_{k+m}(z)}{z}$ und $(\cos \vartheta_1)^k$ die höchste Potenz von $(\cos \vartheta_1)$ in $P_{k+m}^m (\cos \vartheta_1)$. Daher ist der Vergleich der Koeffizienten von \mathfrak{T}_k^m zur Bestimmung der $B_{k+m}^{n,m}$ geeignet.

gemein für jedes n und m durchgeführt zu werden. Es wird sich im folgenden nur die Untersuchung der drei Fälle $n = m = 0$; $n = 1, m = 0$; $m = n = 1$ als notwendig erweisen. Wir untersuchen hintereinander diese drei Fälle.

I. Für $n = m = 0$ geht Gl. (22) über in

$$\sum_{x=0}^{\infty} \sum_{q=0}^x \sum_{t=0}^{x-q} c_0^x (-2)^q \binom{x}{q} \binom{x-q}{t} Z^{2x-(q+2t)} z^{q+2t} (\cos \vartheta_1)^q \\ = \sum_{v} B_v^0 \sum_{\sigma, r} c_v^{\sigma} d_{v, 0}^r z^{v+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{v-2r}.$$

Vergleichen wir hierin die Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k$ links und rechts, so folgt

$$(23) \quad \sum_{x=0}^{\infty} c_0^x (-2)^k \binom{x}{k} Z^{2x-k} = B_k^0 c_k^0 d_{k, 0}^0.$$

Weil $\binom{x}{k} = 0$ für $x < k$, beginnt die Summe (23) erst mit $x = k$. Wir führen deshalb $x_1 = x - k$ als neuen Summationsbuchstaben ein. Dann folgt aus Gl. (23):

$$(23a) \quad \sum_{x_1=0}^{\infty} c_0^{x_1+k} (-2)^k \binom{x_1+k}{k} Z^{2x_1+k} = B_k^0 c_k^0 d_{k, 0}^0.$$

Unter Beachtung von Gl. (17b) und Gl. (6) folgt hieraus:

$$\sum_{x_1=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+x_1} (-2)^k \frac{(x_1+k)!}{x_1! k!}}{2^{k+x_1} (k+x_1)! 1 \cdot 3 \dots (2k+2x_1+1)} = B_k^0 \frac{1}{1 \cdot 3 \dots (2k-1)} \frac{k!}{k!}$$

und daraus ergibt sich:

$$B_k^0 = (2k+1) \sum_{x_1=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+x_1}}{2^{k+x_1} x_1! 1 \cdot 3 \dots (2k+2x_1+1)} Z^{k+2x_1}$$

und wegen Gl. (17a) und (17b):

$$B_k^0 = (2k+1) \sum_{x=0}^{\infty} c_k^{x_1} Z^{2x_1+k} = (2k+1) \frac{\psi_k(Z)}{Z}.$$

Dies in die Gl. (15a) für $n = m = o$ eingesetzt, ergibt:

$$(24) \quad \frac{\psi_0(\zeta)}{\zeta} P_0(\cos \vartheta_2) = \sum_{v=0}^{\infty} (2v+1) \frac{\psi_v(Z)}{Z} \frac{\psi_v(z)}{z} P_v(\cos \vartheta_1).$$

II. Für $n = 1, m = 0$ geht Gl. (22) über in:

$$\sum_{\kappa=0}^{\infty} c_1^{\kappa} d_{10}^0 \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^{\kappa} \sum_{t=0}^{\kappa-q} (-1)^{1-p} (-2)^q \binom{1}{p} \binom{\kappa}{q} \binom{\kappa-q}{t} Z^{1+2\kappa-(p+q+2t)} \\ z^{p+q+2t} (\cos \vartheta_1)^{p+q} = \sum_{\nu} B_{\nu}^{10} \sum_{\sigma, \tau} c_{\nu}^{\sigma} d_{\nu 0}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-2\tau}.$$

Vergleichen wir in dieser Gleichung links und rechts die Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k$, so folgt:

$$-\sum_{\kappa=k}^{\infty} c_1^{\kappa} (-2)^k \binom{\kappa}{k} Z^{1+2\kappa-k} + \sum_{\kappa=k-1}^{\infty} c_1^{\kappa} (-2)^{k-1} \binom{\kappa}{k-1} \\ \cdot Z^{1+2\kappa-k} = B_k^{10} \cdot c_k^0 \cdot d_{k0}^0.$$

Durch Einführung neuer Summationsbuchstaben $x_1 = \kappa - k$ und $x_2 = \kappa - k + 1$ ergibt sich hieraus

$$-\sum_{x_1=0}^{\infty} c_1^{x_1+k} (-2)^k \binom{x_1+k}{k} Z^{k+1+2x_1} \\ + \sum_{x_2=0}^{\infty} c_1^{x_2+k+1} (-2)^{k-1} \binom{x_2+k-1}{k-1} Z^{k-1+2x_2} = B_k^{10} \cdot c_k^0 \cdot d_{k0}^0.$$

Unter Beachtung der Gl. (17b) und (6) folgt daraus:

$$-\sum_{x_1=0}^{\infty} \frac{(-1)^{x_1+k} (-2)^k \frac{(x_1+k)!}{x_1! k!}}{2^{x_1+k} (x_1+k)! 1 \cdot 3 \dots (2x_1+2(k+1)+1)} Z^{k+1+2x_1} \\ + \sum_{x_2=0}^{\infty} \frac{(-1)^{x_2+k-1} (-2)^{k-1} \frac{(x_2+k-1)!}{x_2! (k-1)!}}{2^{x_2+k-1} (x_2+k-1)! 1 \cdot 3 \dots (2x_2+2k+1)} Z^{2x_2+k-1} = B_k^{10} \frac{1}{(2k+1)k!}$$

oder

$$B_k^{10} = -(2k+1) \sum_{\kappa=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{\kappa} Z^{k+1+2\kappa}}{2^{\kappa} \kappa! 1 \cdot 3 \dots (2\kappa+2(k+1)+1)} \right. \\ \left. - \frac{(-1)^{\kappa} k Z^{k-1+2\kappa}}{2^{\kappa} \kappa! 1 \cdot 3 \dots (2\kappa+2k+1)} \right].$$

Wegen Gl. (17a) und (17b) folgt hieraus:

$$B_k^{10} = (2k+1) \left[- \sum c_{k+1}^{\kappa} Z^{k+1+2\kappa} + k \sum c_k^{\kappa} \frac{Z^{k+2\kappa}}{Z} \right] \\ = (2k+1) \left[- \frac{\psi_{k+1}(Z)}{Z} + k \frac{\psi_k(Z)}{Z^2} \right].$$

Setzen wir dieses Ergebnis in Gl. (15a) für $n = 1, m = 0$ ein, so erhalten wir:

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\psi_1(\zeta)}{\zeta} P_1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu + 1) \left[-\frac{\psi_{\nu+1}(Z)}{Z} + \nu \frac{\psi_{\nu}(Z)}{Z^2} \right] \\ \cdot \frac{\psi_{\nu}(z)}{(z)} P_{\nu}(\cos \vartheta_1). \end{array} \right.$$

III. Für $n = 1, m = 1$ geht Gl. (22) über in:

$$\begin{aligned} & \sum_{\kappa} c_1^{\kappa} (-2)^k \binom{\kappa}{k} \binom{\kappa - q}{t} Z^{2\kappa - (q + 2t)} z^{q + 2t} (\cos \vartheta_1)^q (\sin \vartheta_1) \\ &= \sum_{\nu} B_{\nu+1}^{11} \sum_{\sigma, r} c_{\nu+1}^{\sigma} d_{\nu+1, 1, 1}^r z^{\nu + 1 + 2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu - 2r} (\sin \vartheta_1). \end{aligned}$$

[Rechts ist dabei ν durch $(\nu + 1)$ ersetzt worden, weil z^1 die niedrigste Potenz von z ist, welche links und daher auch rechts auftreten kann.] Der Vergleich der Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k (\sin \vartheta_1)$ liefert:

$$\sum_{\kappa} c_1^{\kappa} (-2)^k \binom{\kappa}{k} Z^{2\kappa - k} = B_{k+1}^{11} c_{k+1}^0 d_{k+1, 1}^0.$$

Ändern wir wieder den Summationsbuchstaben ($\kappa = \kappa_1 + k$), so folgt

$$\sum_{\kappa_1=0}^{\infty} c_1^{\kappa_1+k} (-2)^k \binom{\kappa_1+k}{k} Z^{2\kappa_1+k} = B_{k+1}^{11} c_{k+1}^0 d_{k+1, 1}^0.$$

Beachten wir Gl. (17b) und (6), so ergibt sich weiter:

$$\sum_{\kappa_1=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\kappa_1+k} (-2)^k \binom{\kappa_1+k}{k}!}{2^{\kappa_1+k} (\kappa_1+k)! 1 \cdot 3 \dots (2\kappa_1 + 2[k+1]+1)} Z^{2\kappa_1+k} = B_k^{11} \frac{1}{(2k+3)k!},$$

oder

$$\begin{aligned} B_{k+1}^{11} &= (2k+3) \sum_{\kappa} \frac{(-1)^{\kappa}}{2^{\kappa} \kappa! 1 \cdot 3 \dots (2\kappa + 2(k+1)+1)} Z^{2\kappa+k} \\ &= (2k+3) \sum_{\kappa} c_{k+1}^{\kappa} Z^{\kappa+2k} = (2k+3) \frac{\psi_{k+1}(Z)}{Z^k}. \end{aligned}$$

Setzen wir dieses Ergebnis in Gl. (15a) für $n = 1, m = 1$ ein, so erhalten wir:

$$(26) \quad \frac{\psi_1(\zeta)}{\zeta} P_1^1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu + 3) \frac{\psi_{\nu+1}(Z)}{Z^{\nu+1}} \frac{\psi_{\nu+1}(z)}{z} P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1).$$

Im folgenden sollen nun die entsprechenden Additionstheoreme für die Produkte $\frac{\psi_1(\zeta)}{\zeta} P_n^m(\cos \vartheta_2)$ abgeleitet werden. Wir wenden dazu die Gl. (17), (18), (19) auf die Gl. (15b) an und erhalten, wenn wir gleich wieder die Faktoren links passend zusammenfassen:

$$(27) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\lambda} e_n^* d_{n,m}^{\lambda} \zeta^{2(n+\lambda-n)-1} (\zeta \cos \vartheta_2)^{n-m-2\lambda} (\zeta \sin \vartheta_2)^m \\ = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} C_{\nu}^{n,m} c_{\nu}^{\sigma} d_{\nu,m}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-m-2\tau} (\sin \vartheta_1)^m. \end{array} \right.$$

Der Exponent von $\zeta^2 = Z^2 + z^2 - 2Zz \cos \vartheta_1$ ist in diesem Falle $\lambda = n + \lambda - n - \frac{1}{2}$, also gebrochen. Die unendliche Reihe, die sich für

$$(\zeta^2)^l = Z^{2l} \left[1 + \left(\frac{z}{Z} \right)^2 \right]^l \left[1 - \frac{2 \left(\frac{z}{Z} \right) \cos \vartheta_1}{1 + \left(\frac{z}{Z} \right)^2} \right]^l$$

ergibt, konvergiert nur dann sicher, wenn $\frac{z}{Z} < 1$, also $z < Z$ ist. Daher werden die abzuleitenden Entwicklungen auch nur für diesen Fall $z < Z$ oder $r_1 < R$ gelten. Da es sich aber um die Erfüllung der Grenzbedingungen an der Oberfläche des Teilchens \mathfrak{R}_1 handelt, brauchen wir die Additionstheoreme nur für $r_1 = a$ (a Kugelradius). Der Kugelradius ist aber sicher kleiner als die Entfernung R der Kugelmittelpunkte, so daß die obige Konvergenzbedingung erfüllt ist.

Setzen wir nun in Gl. (27) die unendliche Reihe für $(\zeta^2)^l$ und die sich nach dem Binomischen Satz für $(\zeta \cos \vartheta_2)^{n-m-2\lambda}$ ergebende endliche Summe ein, so erhalten wir:

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\left[\frac{n-m}{2} \right]} e_n^* d_{n,m}^{\lambda} \sum_{p=0}^{n-m-2\lambda} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{t=0}^q (-1)^{n-m-2\lambda-p} (-2)^t \\ \cdot \binom{n-m-2\lambda}{p} \binom{n+\lambda-n-\frac{1}{2}}{q} \binom{q}{t} \\ \cdot Z^{-n-m-1+2n-(p+2q-t)} z^{p+2q-t} (\cos \vartheta_1)^{p+t} (z \sin \vartheta_1)^m \\ = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} C_{\nu}^{n,m} c_{\nu}^{\sigma} d_{\nu,m}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-m-2\tau} (\sin \vartheta_1)^m. \end{array} \right.$$

Die Größen $C_{\nu}^{n,m}$ ergeben sich nun wie vorher die $B_{\nu}^{n,m}$, indem man die Koeffizienten von $z^k \cdot (\cos \vartheta_1)^k \cdot (z \sin \vartheta_1)^m$ links und rechts miteinander vergleicht. Dieser Koeffizientenvergleich braucht wieder nur für die drei Fälle $n = 0, m = 0; n = 1, m = 0; n = 1, m = 1$ durchgeführt zu werden.

I. Für $n = m = 0$ geht Gl. (28) über in:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^{\infty} e_0^* \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{t=0}^q (-2)^t \binom{n+\lambda-\frac{1}{2}}{q} \binom{q}{t} Z^{-1+2n-(2q-t)} z^{(2q-t)} (\cos \vartheta_1)^t \\ & = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} e_{\nu}^0 c_{\nu}^0 d_{\nu,0}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-2\tau}. \end{aligned}$$

Der Vergleich der Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k$ liefert daraus:

$$\sum_{\kappa} e_0^{\kappa} (-2)^k \binom{\kappa - \frac{1}{2}}{k} Z^{-1+2\kappa-k} = C_k^0 c_k^0 d_{k0}^0.$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (17b), (18b), (6) und der folgenden Beziehung für die Γ -Funktion

$$(29) \quad \Gamma\left(\kappa - \frac{1}{2} - k + 1\right) = \frac{\Gamma(\kappa - \frac{1}{2} + 1)}{(\kappa - \frac{1}{2})(\kappa - \frac{1}{2} - 1) \cdots (\kappa - \frac{1}{2} - k + 1)}$$

folgt:

$$\sum_{\kappa} \frac{(-1)^{\kappa} \sqrt{\pi} (-2)^k \binom{\kappa - \frac{1}{2}}{k}}{2^{2\kappa} \kappa! \Gamma(\kappa - \frac{1}{2} + 1)} Z^{-(k+1)+2\kappa} = C_k^0 \frac{1}{(2k+1)} \cdot \frac{1}{k!}$$

oder

$$C_k^0 = (2k+1) \sum_{\kappa} \frac{(-1)^{\kappa+k} \sqrt{\pi}}{2^{2\kappa-k} \kappa! \Gamma(\kappa+1-k-\frac{1}{2})} Z^{2\kappa-k-1}.$$

Nach Gl. (18a) und (18b) folgt daraus aber:

$$C_k^0 = (2k+1) \sum_{\kappa} e_k^{\kappa} Z^{2\kappa-(k+1)} = (2k+1) \frac{z_k(Z)}{Z}.$$

Dies in Gl. (15b) für $n = m = 0$ eingesetzt, ergibt:

$$(30) \quad \frac{z_0(\zeta)}{\zeta} P_0(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu+1) \frac{z_{\nu}(Z)}{Z} \frac{\psi_{\nu}(z)}{z} P_{\nu}(\cos \vartheta_1).$$

II. Für $n = 1, m = 0$ geht Gl. (28) über in:

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa} e_1^{\kappa} d_{10}^0 & \sum_{p=0}^1 \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{t=0}^q (-1)^{1-p} (-2)^t \binom{1}{p} \binom{\kappa - 1 - \frac{1}{2}}{q} \binom{q}{t} \\ & \cdot Z^{-2+2\kappa-(p+2q-t)} z^{p+2q-t} (\cos \vartheta_1)^{p+t} \\ & = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, \tau} C_{\nu}^{n,m} e_{\nu}^{\sigma} d_{\nu, m}^{\tau} z^{\nu+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-2\tau}. \end{aligned}$$

Der Vergleich der Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k$ liefert daraus:

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa} e_1^{\kappa} \left[- \binom{\kappa - 1 - \frac{1}{2}}{k} (-2)^k + \binom{\kappa - 1 - \frac{1}{2}}{k-1} (-2)^{k-1} \right] \\ \cdot Z^{-(k+2)+2\kappa} = C_k^{10} \cdot e_k^0 \cdot d_{k,0}^0. \end{aligned}$$

Setzen wir in diese Gleichung die Werte für $e_1^{\kappa}, e_k^0, d_{k,0}^0$ ein, die die Gl. (17b), (18b), (6) ergeben und beachten wir Gl. (29), so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa} \left\{ - \frac{(-1)^{\kappa+1} \sqrt{\pi} \binom{\kappa - 1 - \frac{1}{2}}{k} (-2)^k}{2^{2\kappa-1} \kappa! \Gamma(\kappa+1-(1+\frac{1}{2}))} + \frac{(-1)^{\kappa+1} \sqrt{\pi} (-2)^{k-1} \binom{\kappa - 1 - \frac{1}{2}}{k-1}}{2^{2\kappa-1} \kappa! \Gamma(\kappa+1-(1+\frac{1}{2}))} \right\} \\ \cdot Z^{-(k+2)+2\kappa} = \frac{C_k^{10}}{k! (2k+1)} \end{aligned}$$

oder

$$C_k^{10} = (2k+1) \sum_{\nu} \left\{ -\frac{(-1)^{\nu+1+k} \sqrt{\pi} Z^{-(k+2)+2\nu}}{2^{2\nu-k-1} \nu! \Gamma(\nu-k+1-(1+\frac{1}{2}))} + k \frac{(-1)^{\nu+k} \sqrt{\pi} Z^{-(k+2)+2\nu}}{2^{2\nu-k} \nu! \Gamma(\nu+1-(k+\frac{1}{2}))} \right\}.$$

Nach Gl. (18a) und (18b) folgt daraus:

$$C_k^{10} = (2k+1) \left\{ -\frac{x_{k+1}(Z)}{Z} + k \frac{x_k(Z)}{Z^2} \right\}.$$

Setzen wir dies in Gl. (15b) für $n=1, m=0$ ein, so ergibt sich:

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{x_1(\zeta)}{\zeta} P_1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu+1) \left[-\frac{x_{\nu+1}(Z)}{Z} + \nu \frac{x_{\nu}(Z)}{Z^2} \right] \\ \cdot \frac{\psi_{\nu}(z)}{z} P_{\nu}(\cos \vartheta_1). \end{cases}$$

III. Für $n=m=1$ geht Gl. (28) über in:

$$\sum_{\nu} e_1^{\nu} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{t=0}^q (-2)^t \binom{\nu-1-\frac{1}{2}}{q} \binom{q}{t} Z^{-3+2\nu-(2q-t)} z^{(2q-t)} (\cos \vartheta_1)^t (\sin \vartheta_1)^{\nu} \\ = \sum_{\nu} \sum_{\sigma, t} C_{\nu+1}^{11} e_{\nu+1}^{\sigma} d_{\nu+1, 1}^{\sigma} z^{\nu+1+2\sigma} (\cos \vartheta_1)^{\nu-2\sigma} (\sin \vartheta_1).$$

Wie vorher an der entsprechenden Stelle ist auch hier rechts der Summationsbuchstabe ν durch $(\nu+1)$ ersetzt worden, weil z^1 die niedrigste Potenz von z ist, welche auftreten kann. Der Vergleich der Koeffizienten von $z^k (\cos \vartheta_1)^k (z \sin \vartheta_1)$ liefert:

$$\sum_{\nu} e_1^{\nu} \binom{\nu-1-\frac{1}{2}}{k} (-2)^k Z^{-(k+3)+2\nu} = C_{k+1}^{11} \cdot e_{k+1}^0 \cdot d_{k+1}^0.$$

Wegen Gl. (17b), (18b), (6) und (29) folgt daraus:

$$C_{k+1}^{11} = (2k+3) \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu+k+2} \sqrt{\pi}}{2^{2\nu-(k+1)} \nu! \Gamma(\nu+1-(k+1+\frac{1}{2}))} Z^{-(k+3)+2\nu},$$

und nach Gl. (18a) und (18b)

$$C_{k+1}^{11} = (2k+3) \sum_{\nu} e_{k+1}^{\nu} \frac{Z^{-(k+2)+2\nu}}{Z} = (2k+3) \frac{x_{k+1}(Z)}{Z^2}.$$

Setzen wir dieses Ergebnis in die Gl. (15b) für $n=1, m=1$ ein, so erhalten wir:

$$(32) \quad \frac{x_1(\zeta)}{\zeta} P_1^1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu=0}^{\infty} (2\nu+3) \frac{x_{\nu+1}(Z)}{Z^2} \frac{\psi_{\nu+1}(z)}{z} P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1).$$

Jede der Gl. (30), (31), (32) steht dabei unter der Bedingung $z < Z$.

Fassen wir nun die Gl. (24) und (30), (25) und (31), (26) und 32) durch Gl. (16) zusammen und setzen wir wieder

$$\zeta = k r_2, \quad z = k r_1, \quad Z = k R,$$

so erhalten wir:

$$(33) \quad \frac{\Psi_0(kr_2)}{kr_2} P_0(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu + 1) \frac{\Psi_{\nu}(kR)}{kR} \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} P_{\nu}(\cos \vartheta_1),$$

$$(34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_1(kr_2)}{kr_2} P_1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu + 1) \left[-\frac{\Psi_{\nu+1}(kR)}{kR} + \nu \frac{\Psi_{\nu}(kR)}{(kR)^2} \right] \\ \qquad \qquad \qquad \cdot \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} P_{\nu}(\cos \vartheta_1), \end{array} \right.$$

$$(35) \quad \frac{\Psi_1(kr_2)}{kr_2} P_1^1(\cos \vartheta_2) = \sum_{\nu} (2\nu + 3) \frac{\Psi_{\nu+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{\nu+1}(kr_1)}{kr_1} P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1),$$

wobei $r_1 < R$ ist.

§ 4. Die Streupotentiale eines Teilchens bei einer Transformation, die den Koordinatenursprung aus dem Mittelpunkt dieses Teilchens in den Mittelpunkt eines anderen Teilchens verlegt

Gegeben sei das Streufeld des Teilchens \mathfrak{K}_2 durch seine Potentiale in Koordinaten $r_2, \vartheta_2, \varphi$:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_2^E = \frac{1}{k} \frac{\Psi_1(kr_2)}{kr_2} \left[{}_2 E_{10} P_1(\cos \vartheta_2) + P_1^1(\cos \vartheta_2) \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. \cdot ({}_2 E_{11} \cos \varphi + {}_2 E_{11} \sin \varphi) \right], \\ \Pi_2^H = 0 \qquad \text{(nach Gl. (11))}. \end{array} \right.$$

Der untere Index 2 soll andeuten, daß es sich um das Streufeld des Teilchens \mathfrak{K}_2 handelt.

Gesucht sind die Potentiale desselben Feldes, aber jetzt in Koordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi$, wobei $(r_2, \vartheta_2, \varphi)$ und $(r_1, \vartheta_1, \varphi)$ durch die Gl. (12) miteinander verknüpft sind:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_{21}^E = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\psi_n(kr_1)}{kr_1} P_n^m(\cos \vartheta_1) \\ \qquad \qquad \qquad \cdot [{}_{21} E_{n,m} \cos m \varphi + {}_{21} E_{n,m} \sin m \varphi], \\ \Pi_{21}^H = \frac{1}{k} \sum_{n,m} \frac{\psi_n(kr_1)}{kr_1} P_n^m(\cos \vartheta_1) \\ \qquad \qquad \qquad \cdot [{}_{21} H_{n,m} \cos m \varphi + {}_{21} H_{n,m} \sin m \varphi]. \end{array} \right.$$

Die unteren Indizes 2,1 sollen hier andeuten, daß es sich um das Streufeld des Teilchens \mathfrak{K}_2 , aber in Koordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi$ mit dem Ursprung im Mittelpunkt von \mathfrak{K}_1 handelt.

Wie bereits in § 2 angedeutet wurde, sollen die Koeffizienten der Gl. (37) aus denen der Gl. (36) ermittelt werden, indem benutzt wird, daß bei der speziellen Wahl der beiden Koordinatensysteme die Feldstärkekomponenten in Richtung φ : E_φ , H_φ in beiden Systemen der Größe und Richtung nach die gleichen sind. Wir drücken dies durch folgende Gleichungen aus:

$$(38) \quad \begin{cases} {}_2E_\varphi(r_2, \vartheta_2, \varphi) = {}_{21}E_\varphi(r_1, \vartheta_1, \varphi), \\ {}_2H_\varphi(r_2, \vartheta_2, \varphi) = {}_{21}H_\varphi(r_1, \vartheta_1, \varphi), \end{cases}$$

wobei ${}_2E_\varphi$, ${}_2H_\varphi$ die φ -Komponenten der Streufeldstärken von \mathfrak{R}_2 in Koordinaten $(r_2, \vartheta_2, \varphi)$ und ${}_{21}E_\varphi$, ${}_{21}H_\varphi$ dieselben Komponenten in Koordinaten $(r_1, \vartheta_1, \varphi)$ bedeuten.

Da beide Feldstärken E , H in zwei Teile zerlegt sind (§ 1), schreiben wir die Gl. (38) besser in der Form:

$$(38a) \quad {}_2E_\varphi^{(1)} + {}_2E_\varphi^{(2)} = {}_{21}E_\varphi^{(1)} + {}_{21}E_\varphi^{(2)},$$

$$(38b) \quad {}_2H_\varphi^{(1)} + {}_2H_\varphi^{(2)} = {}_{21}H_\varphi^{(1)} + {}_{21}H_\varphi^{(2)}.$$

Berechnen wir die einzelnen Feldstärkekomponenten nach den Gl. (1) und setzen wir sie in (38a) und (38b) ein, so erhalten wir:

$$(39a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r_2 \sin \vartheta_2} \frac{\partial^2 r_2 \Pi_2^E}{\partial r_2 \partial \varphi} + \frac{i\omega}{c} \frac{1}{r_2} \frac{\partial r_2 \Pi_2^H}{\partial \vartheta_2} \\ = \frac{1}{r_1 \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2 r_1 \Pi_{21}^E}{\partial r_1 \partial \varphi} + \frac{i\omega}{c} \frac{1}{r_1} \frac{\partial r_1 \Pi_{21}^H}{\partial \vartheta_1}, \end{array} \right.$$

$$(39b) \quad \left\{ \begin{array}{l} -j \frac{\partial r_2 \Pi_2^E}{r_2 \partial \vartheta_2} + \frac{1}{r_2 \sin \vartheta_2} \frac{\partial^2 r_2 \Pi_2^H}{\partial r_2 \partial \varphi} \\ = -j \frac{\partial r_1 \Pi_{21}^E}{r_1 \partial \vartheta_1} + \frac{1}{r_1 \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2 r_1 \Pi_{21}^H}{\partial r_1 \partial \varphi}, \end{array} \right.$$

wobei $j = \frac{\sigma + i\varepsilon\omega}{c}$.

Setzen wir die Reihen (36) und (37) für die Potentiale in Gl. (39a) ein, so ergibt sich:

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{kr_2} \frac{\partial \Psi_1(kr_2)}{\partial r_2} [-{}_{21}E_{11} \sin \varphi + {}_{21}E_{11} \cos \varphi] \\ = \frac{1}{kr_1 \sin \vartheta_1} \sum_{n,m} \frac{\partial \psi_n(kr_1)}{\partial r_1} P_n^m(\cos \vartheta_1) \\ \quad [-{}_{21}E_{n,m} \cdot m \sin m\varphi + {}_{21}\bar{H}_{n,m} m \cos m\varphi] \\ + \frac{i\omega}{c} \sum_{n,m} \frac{\psi_n(kr_1)}{kr_1} \frac{\partial P_n^m(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1} \\ \quad [{}_{21}H_{n,m} \cos m\varphi + {}_{21}\bar{H}_{n,m} \sin m\varphi]. \end{array} \right.$$

Nun gilt:

$$(41) \quad \frac{1}{k r_2} \frac{\partial \Psi_1(kr_2)}{\partial r_2} = k \left[\frac{\Psi_0(kr_2)}{k r_2} - \frac{\Psi_1(kr_2)}{(k r_2)^2} \right]^1.$$

Nach Gl. (33) gilt:

$$\frac{\Psi_0(kr_2)}{k r_2} = \sum_v (2v+1) \frac{\Psi_v(kR)}{kR} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} P_v(\cos \vartheta_1)$$

und benutzen wir, daß

$$(42) \quad P_v(\cos \vartheta_1) = \frac{P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{v-1}^1(\cos \vartheta_1)}{(2v+1) \sin \vartheta_1}^2,$$

so folgt:

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_0(kr_2)}{k r_2} = \frac{1}{\sin \vartheta_1} \sum_v \frac{\Psi_v(kR)}{kR} \frac{\psi_v(kr_1)}{(kr_1)} \\ \cdot [P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{v-1}^1(\cos \vartheta_1)] \end{array} \right.$$

Aus Gl. (35) folgt, wenn man beachtet, daß

$$P_1^1(\cos \vartheta_2) = \sin \vartheta_2 \quad \text{und} \quad r_2 \sin \vartheta_2 = r_1 \sin \vartheta_1$$

ist,

$$(44) \quad \frac{\Psi_1(kr_2)}{(kr_2)^2} = \frac{1}{\sin \vartheta_1} \sum_v (2v+3) \frac{\Psi_{v+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{v+1}(kr_1)}{(kr_1)^2} P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1).$$

Gl. (43) und (44) in Gl. (41) eingesetzt, ergibt:

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{k r_2} \cdot \frac{\partial \Psi_1(kr_2)}{\partial r_2} = \frac{k}{\sin \vartheta_1} \left[\sum_v \frac{\Psi_v(kR)}{kR} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} \right. \\ \cdot (P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{v-1}^1(\cos \vartheta_1)) \\ \left. - \sum_v (2v+3) \frac{\Psi_{v+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{v+1}(kr_1)}{(kr_1)^2} P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1) \right] \end{array} \right.$$

Ferner ist

$$(46) \quad \frac{1}{k r_1} \frac{\partial \psi_v(kr_1)}{\partial r_1} = k \left[\frac{\psi_{v-1}(kr_1)}{k r_1} - v \frac{\psi_v(kr_1)}{k r_1} \right]^1.$$

Setzen wir (45) und (46) in Gl. (40) ein und vergleichen wir die Koeffizienten von $\cos \varphi$ und $\sin \varphi$ links und rechts, so ergeben sich die Gleichungen:

- 1) E. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 1. Aufl., S. 165.
- 2) C. Neumann, Beiträge zur Theorie der Kugelfunktionen.

$$(47a) \quad \left\{ \begin{array}{l} k \cdot {}_2\bar{E}_{11} \left\{ \sum_{\nu} \frac{\Psi_{\nu}(kR)}{kR} \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} [P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{\nu-1}^1(\cos \vartheta_1)] \right. \\ \quad \left. - \sum_{\nu} (2\nu + 3) \frac{\Psi_{\nu+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{\nu+1}(kr_1)}{(kr_1)^2} P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1) \right\} \\ = k \sum_{\nu} {}_{21}\bar{E}_{\nu 1} \left[\frac{\psi_{\nu-1}(kr_1)}{kr_1} - \nu \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{(kr_1)^2} \right] P_{\nu}^1(\cos \vartheta_1) \\ \quad + \frac{i\omega}{c} \sum_{\nu} \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} {}_{21}H_{\nu 1} \cdot \sin \vartheta_1 \cdot \frac{\partial P_{\nu}^1(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1}, \end{array} \right.$$

$$(47b) \quad \left\{ \begin{array}{l} k \cdot {}_2E_{11} \left\{ \sum_{\nu} \frac{\Psi_{\nu}(kR)}{kR} \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} [P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{\nu-1}^1(\cos \vartheta_1)] \right. \\ \quad \left. - \sum_{\nu} (2\nu + 3) \frac{\Psi_{\nu+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{\nu+1}(kr_1)}{(kr_1)^2} P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1) \right\} \\ = k \sum_{\nu} {}_{21}E_{\nu 1} \left[\frac{\psi_{\nu-1}(kr_1)}{kr_1} - \nu \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{(kr_1)^2} \right] P_{\nu}^1(\cos \vartheta_1) \\ \quad - \frac{i\omega}{c} \sum_{\nu} {}_{21}\bar{H}_{\nu 1} \frac{\psi_{\nu}(kr_1)}{kr_1} \sin \vartheta_1 \frac{\partial P_{\nu}^1(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1}. \end{array} \right.$$

Gl. (47b) unterscheidet sich von Gl. (47a) dadurch, daß an die Stelle von ${}_2\bar{E}_{11} - {}_2E_{11}$, von ${}_{21}\bar{E}_{\nu 1} - {}_{21}E_{\nu 1}$ und von ${}_{21}H_{\nu 1} - {}_{21}\bar{H}_{\nu 1}$ tritt. Wir brauchen daher im folgenden nur Gl. (47a) zu beachten und im Ergebnis dann auch die entsprechende Vertauschung vorzunehmen. Wir multiplizieren nun Gl. (47a) mit $P_{\kappa}^1(\cos \vartheta_1)$ und integrieren über $(\cos \vartheta_1)$ zwischen den Grenzen $+1, -1$. Dabei ist zu beachten, daß

$$(48a) \quad \int_{-1}^{+1} (P_{\kappa}^1(x))^2 dx = \frac{2\kappa(\kappa+1)}{2\kappa+1} = J_{\kappa}$$

ist, während $\int_{-1}^{+1} P_{\kappa}^1 P_{\lambda}^1 = 0$ ist, für $\kappa \neq \lambda$. Ferner treten dann

Integrale der Form:

$$J_{\nu} = \int_{-1}^{+1} \sin \vartheta_1 \frac{\partial P_{\nu}^1(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1} P_{\kappa}^1(\cos \vartheta_1) d \cos \vartheta_1$$

auf. Unter Beachtung der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} (P_n^m(\cos \vartheta)) = \frac{1}{2} \{ (n-m+1)(n+m) P_n^{m-1}(\cos \vartheta) - P_n^{m+1}(\cos \vartheta) \}$$

folgt:

$$\begin{aligned} J_\nu &= \int_{-1}^{+1} \frac{\nu(\nu+1)}{2} P_\nu^0(\cos \vartheta_1) \sin \vartheta_1 P_\kappa^1(\cos \vartheta_1) d \cos \vartheta_1 \\ &\quad - \int_{-1}^{+1} \frac{1}{2} P_\nu^1(\cos \vartheta_1) P_\kappa^1(\cos \vartheta_1) \sin \vartheta_1 d \cos \vartheta_1. \end{aligned}$$

Setzen wir nun im ersten Summanden

$$\sin \vartheta_1 \cdot P_\nu^0(\cos \vartheta_1) = \frac{P_{\nu+1}^1(\cos \vartheta_1) - P_{\nu-1}^1(\cos \vartheta_1)}{2\nu + 1}$$

und im zweiten

$$\sin \vartheta_1 \cdot P_\kappa^1(\cos \vartheta_1) = \frac{P_{\kappa+1}^2(\cos \vartheta_1) - P_{\kappa-1}^2(\cos \vartheta_1)}{2\kappa + 1},$$

so folgt:

$$\begin{aligned} J_\nu &= \frac{1}{2} \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu+1)} \int_{-1}^{+1} P_\kappa^1 P_{\nu+1}^1 - \frac{1}{2} \frac{\nu(\nu+1)}{(2\nu+1)} \int_{-1}^{+1} P_\kappa^1 P_{\nu-1}^1 \\ &\quad - \frac{1}{2(2\kappa+1)} \int_{-1}^{+1} P_\nu^2 P_{\kappa+1}^2 - \frac{1}{2(2\kappa+1)} \int_{-1}^{+1} P_\nu^2 P_{\kappa-1}^2. \end{aligned}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß J_ν nur dann von Null verschieden ist, wenn

1. $\nu = \kappa - 1$ ($J_\nu = J_{\kappa-1}$),
2. $\nu = \kappa + 1$ ($J_\nu = J_{\kappa+1}$)

ist. Dann folgt:

$$(48b) \quad J_{\kappa-1} = \frac{\kappa(\kappa-1)}{2(2\kappa-1)} \cdot \frac{2\kappa(\kappa+1)}{(2\kappa+1)} + \frac{2\kappa(\kappa-1)(\kappa+1)(\kappa+2)}{2(2\kappa+1)(2\kappa-1)} = \frac{(\kappa-1)^2}{(2\kappa-1)} J_\kappa,$$

$$(48c) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_{\kappa+1} = -\frac{(\kappa+1)(\kappa+2)}{2(2\kappa+3)} \frac{2\kappa(\kappa+1)}{(2\kappa+1)} \\ \quad - \frac{2\kappa(\kappa+3)(\kappa+2)(\kappa+1)}{2(2\kappa+1)(2\kappa+3)} = -\frac{(\kappa+2)^2}{(2\kappa+3)} J_\kappa. \end{array} \right.$$

Mit (48a), (48b), (48c) ergibt sich dann aus Gl. (47a):

$$(49) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\psi_{\kappa-1}(kR)}{kR} - \frac{\psi_{\kappa-1}(kr_1)}{kr_1} - \frac{\psi_{\kappa+1}(kR)}{kR} - \frac{\psi_{\kappa+1}(kr_1)}{kr_1} \right. \right. \\ \quad \left. \left. - (2\kappa+1) \frac{\psi_\kappa(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_\kappa(kr_1)}{(kr_1)^2} \right] \\ = 2_1 \bar{E}_{\kappa 1} \cdot k \left[\frac{\psi_{\kappa-1}(kr_1)}{kr_1} - \kappa \frac{\psi_\kappa(kr_1)}{(kr_1)^2} \right] \\ \quad + 2_1 H_{\kappa-1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(\kappa-1)^2}{(2\kappa-1)} \frac{\psi_{\kappa-1}(kr_1)}{kr_1} - 2_1 H_{\kappa+1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(\kappa+2)^2}{(2\kappa+3)} \frac{\psi_{\kappa+1}(kr_1)}{kr_1}. \end{array} \right.$$

Wenden wir in Gl. (49) die Beziehung:

$$\frac{\psi_n(kr)}{(kr)^z} = \frac{\psi_{n-1}(kr)}{kr} + \frac{\psi_{n+1}(kr)}{kr} - 1$$

an, so folgt

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n-1}(kR)}{kR} - \frac{\Psi_n(kR)}{(kR)^z} \right] \frac{\psi_{n-1}(kr_1)}{kr_1} \\ - {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n+1}(kR)}{kR} + \frac{\Psi_n(kR)}{(kR)^z} \right] \frac{\psi_{n+1}(kr_1)}{kr_1} \\ = \left[{}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \frac{(x+1)}{(2x+1)} + {}_{21}H_{n-1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(x-1)^2}{(2x-1)} \right] \frac{\psi_{n-1}(kr_1)}{kr_1} \\ - \left[{}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \frac{x}{(2x+1)} + {}_{21}H_{n+1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(x+2)^2}{(2x+3)} \right] \frac{\psi_{n+1}(kr_1)}{kr_1}. \end{array} \right.$$

Wir können nun die Faktoren von $\frac{\psi_{n-1}(kr_1)}{kr_1}$ bzw. von $\frac{\psi_{n+1}(kr_1)}{kr_1}$ links und rechts einander gleichsetzen. Daß dies erlaubt ist, sieht man leicht ein, wenn man diese Zylinderfunktionen nach Potenzen von (kr_1) entwickelt und dann die Koeffizienten gleicher Potenzen links und rechts vergleicht. Dann folgt aus Gl. (50):

$$(51 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \cdot \frac{(x+1)}{(2x+1)} + {}_{21}H_{n-1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(x-1)^2}{(2x-1)} \\ = {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n-1}(kR)}{kR} - \frac{\Psi_n(kR)}{(kR)^z} \right], \end{array} \right.$$

$$(51 \text{ b}) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \frac{x}{(2x+1)} + {}_{21}H_{n+1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(x+2)^2}{(2x+3)} \\ = {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n+1}(kR)}{kR} + \frac{\Psi_n(kR)}{(kR)^z} \right]. \end{array} \right.$$

Aus Gl. (47b) ergibt sich in gleicher Weise:

$$(51 \text{ c}) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \frac{(x+1)}{(2x+1)} - {}_{21}\bar{H}_{n-1,1} \frac{i\omega}{c} \cdot \frac{(x-1)^2}{(2x-1)} \\ = {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n-1}}{kR} - \frac{\Psi_n}{(kR)^z} \right], \end{array} \right.$$

$$(51 \text{ d}) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}_{21}\bar{E}_{n1} \cdot k \frac{x}{(2x+1)} - {}_{21}\bar{H}_{n+1,1} \frac{i\omega}{c} \frac{(x+1)^2}{(2x+3)} \\ = {}_2\bar{E}_{11} \cdot k \left[\frac{\Psi_{n+1}}{kR} + \frac{\Psi_n}{(kR)^z} \right]. \end{array} \right.$$

Damit haben wir Rekursionsformeln für die gesuchten Koeffizienten der Reihen (37) gewonnen, z. B. folgt aus Gl. (51c) und (51a):

1) E. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 1. Aufl. S. 165.

$$(52) \quad {}_{21}E_{11} = \frac{3}{2} \left[\frac{\Psi_0(kR)}{kR} - \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} \right] {}_2E_{11},$$

$$(53) \quad {}_{21}\bar{E}_{11} = \frac{3}{2} \left[\frac{\Psi_0(kR)}{kR} - \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} \right] {}_2\bar{E}_{11}.$$

Jedoch sind uns noch nicht alle Koeffizienten auf diese Weise zugänglich; z. B. erhalten wir aus den abgeleiteten Rekursionsformeln noch nicht den Koeffizienten ${}_2E_{10}$, sowie alle ${}_{21}E_{x1}$ mit geraden x . Um auch Rekursionsformeln für die noch fehlenden Koeffizienten zu erhalten, ist noch Gl. (39b) auszuwerten. Wir setzen dazu die Reihen (36) und (37) in Gl. (39b) ein und erhalten:

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{l} j \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} \left[{}_2E_{10} \frac{\partial P_1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} + \frac{\partial P_1^1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} \right. \\ \quad \cdot \left. ({}_{21}E_{11} \cos \varphi + {}_2\bar{E}_{11} \sin \varphi) \right] \\ = j \sum_{v, \mu} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} \frac{\partial P_v^\mu(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1} [{}_{21}E_{v\mu} \cos \mu \varphi + {}_{21}\bar{E}_{v\mu} \sin \mu \varphi] \\ + \frac{k}{\sin \vartheta_1} \sum_{v, \mu} \left\{ \frac{\psi_{v-1}(kr_1)}{kr_1} - v \frac{\psi_v(kr_1)}{(kr_1)^2} \right\} \\ \quad \cdot P_v^\mu(\cos \vartheta_1) [{}_{21}\bar{H}_{v\mu} \mu \cos \mu \varphi - {}_{21}H_{v\mu} \cdot \mu \sin \mu \varphi]. \end{array} \right.$$

Da

$$\frac{\partial P_1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} = \frac{\partial \cos \vartheta_2}{\partial \vartheta_2} = -\sin \vartheta_2 = -P_1^1(\cos \vartheta_2),$$

$$\frac{\partial P_1^1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} = \frac{\partial \sin \vartheta_2}{\partial \vartheta_2} = \cos \vartheta_2 = P_1(\cos \vartheta_2)$$

wird wegen Gl. (34) und (35):

$$(55 \text{ a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} \frac{\partial P_1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} = -\frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} P_1^1(\cos \vartheta_2) \\ = -\sum_v (2v+3) \frac{\Psi_{v+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{v+1}(kr_1)}{kr_1} P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1), \end{array} \right.$$

$$(55 \text{ b}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} \frac{\partial P_1^1(\cos \vartheta_2)}{\partial \vartheta_2} = \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} P_1(\cos \vartheta_2) \\ = \sum_v \left\{ -\frac{\Psi_{v+1}(kR)}{kR} + v \frac{\Psi_v(kR)}{(kR)^2} \right\} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} \left\{ \frac{P_{v+1}^1 - P_{v-1}^1}{\sin \vartheta_1} \right\}. \end{array} \right.$$

Setzen wir (55a) und (55b) in Gl. (54) ein und vergleichen wir die Koeffizienten von $\cos 0 \varphi$, so ergibt sich:

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} -j {}_2E_{10} \sum_v (2v+3) \frac{\Psi_{v+1}(kR)}{(kR)^2} \frac{\psi_{v+1}(kr_1)}{kr_1} P_{v+1}^1(\cos \vartheta_1) \\ = j \sum_v {}_{21}E_{v0} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} \frac{\partial P_v(\cos \vartheta_1)}{\partial \vartheta_1}. \end{array} \right.$$

Berücksichtigen wir, daß $\frac{\partial P_\nu(\cos \vartheta_1)}{\partial \cos \vartheta_1} (-\sin \vartheta_1) = \frac{\partial P_\nu}{\partial \vartheta_1} = -P_\nu^1(\cos \vartheta_1)$ ist, und vergleichen wir dann die Koeffizienten von $P_\nu^1(\cos \vartheta_1)$, so ergibt sich aus Gl. (56):

$$(57) \quad {}_{21}E_{\nu 0} = (2\nu + 1) \frac{\Psi_\nu(kR)}{(kR)^2} {}_2E_{10},$$

und insbesondere

$$(57a) \quad {}_{21}E_{10} = 3 \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} {}_2E_{10}.$$

Vergleichen wir in Gl. (54) auch die Faktoren von $\cos \varphi$, $\sin \varphi$, so erhalten wir Rekursionsformeln für die Koeffizienten ${}_{21}E_{\nu 1}$, ${}_{21}H_{\nu 1}$ mit geradem ν . Wie sich ergeben wird, kommen wir aber mit den bereits berechneten Koeffizienten aus.

Setzen wir (52), (53) und (57a) in Gl. (37) ein, so ergibt sich:

$$(58) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_{21}^E = \frac{1}{k} \cdot \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} \left[3 \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} P_1(\cos \vartheta_1) \cdot {}_2E_{10} \right. \\ \quad + P_1^1(\cos \vartheta_1) \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{\Psi_0(kR)}{kR} - \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} \right) \\ \quad \cdot ({}_2E_{11} \cos \varphi + {}_2\bar{E}_{11} \sin \varphi) \Big] \\ \quad + \sum_{\nu > 1} \frac{\Psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_1) ({}_{21}E_{\nu \mu} \cos \mu \varphi + {}_{21}\bar{E}_{\nu \mu} \sin \mu \varphi); \end{array} \right.$$

ähnliches gilt für Π_{21}^H .

Damit sind wir jetzt in der Lage, das Streufeld eines Teilchens \mathfrak{K}_2 von dem Mittelpunkt eines anderen Teilchens \mathfrak{K}_1 aus zu beschreiben. Zunächst war dazu noch die vereinfachende Annahme nötig, daß die Polarkoordinatensysteme beider Teilchen in der Achse und der Halbebene $\varphi = 0$ übereinstimmen. Falls es sich nun um mehr als zwei Teilchen handelt, ist diese Voraussetzung nicht mehr von vornherein für je zwei Teilchen zu erfüllen. Dann wird man praktisch anfangs die Polarachsen sämtlicher Teilchen parallel zueinander annehmen. Betrachten wir nun zwei Teilchen mit nicht zusammenfallenden, aber parallelen Achsen, so werden wir zunächst durch Drehungen um die Koordinatenanfangspunkte die Polarachsen zur Deckung bringen. Dann können wir wie vorher die oben dargestellte Parallelverschiebung ausführen und schließlich durch die zur ersten Drehung inverse den Achsen ihre ursprüngliche Lage wiedergeben. Dabei ist zu bemerken, daß die Anwendung von Drehungen um den Koordinatenanfangspunkt auf die elektromagnetischen Felder keine besonderen mathematischen Schwierigkeiten bereitet. Bei diesen Drehungen bleiben nämlich die Potentiale Π^E und Π^H im Gegensatz zu der obigen Parallelverschiebung ihrem

Wert nach erhalten. Anderenfalls würden nach Gl. (1) auch die Feldstärkekomponenten in Richtung r : E_r und H_r ihren Wert ändern. Das ist jedoch nicht der Fall; daher sind in Π^E und Π^H lediglich die ϑ , φ enthaltenden Kugelflächenfunktionen der Drehung zu unterziehen, wenn man die Potentiale des Feldes nach der Drehung sucht. Bei Drehungen gehen die Kugelflächenfunktionen eines bestimmten Grades in eine Summe solcher Funktionen desselben Grades über. Ferner ist die Ausführung der Drehung an Π^E und Π^H deshalb besonders einfach, da bei uns nur die Glieder für $n = 1: \cos \vartheta$, $\sin \vartheta \cos \varphi$, $\sin \vartheta \sin \varphi$ Bedeutung haben.

§ 5. Die Streuintensität eines Teilchens bei Berücksichtigung eines nahen Nachbar teilchens

Um einen Eindruck darüber zu gewinnen, in welcher Weise die Streuung eines kolloidalen Teilchens im Felde einer ebenen Welle durch die Anwesenheit eines sehr nahe benachbarten zweiten Teilchens abgeändert wird, soll zunächst der Fall untersucht werden, daß die ebene Welle senkrecht zur Verbindungsgeraden der Mittelpunkte der beiden Teilchen einfällt. In diesem Falle stimmen die Koeffizienten der Streupotentiale beider Teilchen überein. Nehmen wir wieder an, daß die Koordinatensysteme beider Teilchen in den Achsen und in der Halbebene $\varphi = 0$ übereinstimmen, so können wir setzen:

$$(59a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_1^E = \frac{1}{k} \frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} [E_{10} P_1(\cos \vartheta_1) + P_1^1(\cos \vartheta_1) \\ \cdot (E_{11} \cos \varphi + \bar{E}_{11} \sin \varphi)], \\ \Pi_1^H = 0; \end{array} \right.$$

$$(59b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_2^E = \frac{1}{k} \frac{\Psi_1(kr_2)}{kr_2} [E_{10} P_1(\cos \vartheta_2) + P_1^1(\cos \vartheta_2) \\ \cdot (E_{11} \cos \varphi + \bar{E}_{11} \sin \varphi)], \\ \Pi_2^H = 0. \end{array} \right.$$

Aus Gl. (59b) folgt nach § 4, daß das Streufeld des Teilchens \mathfrak{A}_2 in Koordinaten r_1 , ϑ_1 , φ gegeben ist durch:

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_{21}^E = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} [E_{10} F_0(R) P_1(\cos \vartheta_1) + F_1(R) P_1^1(\cos \vartheta_1) \\ \cdot (E_{11} \cos \varphi + \bar{E}_{11} \sin \varphi)] \\ + \frac{1}{k} \sum_{\nu > 1} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_1) (E_{\nu\mu}^* \cos \mu \varphi + \bar{E}_{\nu\mu}^* \sin \mu \varphi), \end{array} \right.$$

mit

$$F_0(R) = \frac{3}{2} \frac{\Psi_0(kR)}{(kR)^2} \quad \text{und} \quad F_1(R) = \frac{3}{2} \left[\frac{\Psi_0(kR)}{(kR)} - \frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2} \right].$$

Eine ebene Welle, die in der Richtung der umgekehrten Polarachse fortschreitet und in der Ebene $\varphi = 0$ polarisiert ist, ist gegeben durch die Potentiale:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi^E = \frac{1}{k} \sum_{v=1}^{\infty} i^{v-1} \frac{(2v+1)}{v(v+1)} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} P_v^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi, \\ \Pi^H = \frac{1}{k} \sum_{v=1}^{\infty} i^{v-1} \frac{(2v+1)}{v(v+1)} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} P_v^1(\cos \vartheta_1) \sin \varphi. \end{array} \right.$$

Durch die Drehung

$$\begin{aligned} \cos \vartheta_1 &= \sin \vartheta_1' \sin \varphi' \\ \sin \vartheta_1 \sin \varphi &= \cos \vartheta_1' \\ \sin \vartheta_1 \cos \varphi &= \sin \vartheta_1' \cos \varphi' \end{aligned}$$

erhalten wir daraus die Potentiale einer ebenen Welle, wie wir sie brauchen, welche fortschreitet in der Richtung $\vartheta_1 = 90^\circ$, $\varphi = 270^\circ$, also senkrecht zur Verbindungslinie der Teilchen, und polarisiert ist in der Richtung $\vartheta = 90^\circ$, $\varphi = 0$. Somit ergibt sich für die gesuchte ebene Welle (unter Weglassung des Strichs an ϑ_1 und φ):

$$(62) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi^E = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} P_1^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi \\ + \frac{1}{k} \sum_{v>1} i^{v-1} \frac{2v+1}{v(v+1)} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} C_v(\vartheta, \varphi). \end{array} \right.$$

Aus Gl. (60) und (62) ergibt sich für das bei \mathfrak{R}_1 einfallende Feld

$$(63) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi^e = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} \left[E_{10} \cdot F_0(R) P_1^1(\cos \vartheta_1) \right. \\ + \left(E_{11} F_1(R) + \frac{3}{2} \right) P_1^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi \\ \left. + \bar{E}_{11} F_1(R) P_1^1(\cos \vartheta_1) \sin \varphi \right] \\ + \frac{1}{k} \sum_{v>1} \frac{\psi_v(kr_1)}{kr_1} C_{v,\mu}^*(\vartheta_1, \varphi). \end{array} \right.$$

Das durch dieses einfallende Feld verursachte Streufeld von \mathfrak{R}_1 ist gegeben durch die Potentiale der Gl. (59a). Die Koeffizienten in (59a) und (63) sind verknüpft durch die elektromagnetischen Grenzbedingungen [Gl. (10)] an der Oberfläche von \mathfrak{R}_1 . Sie liefern:

$$(64a) \quad E_{10} = C_1 F_0 E_{10}; \quad E_{10} = 0.$$

$$(64b) \quad E_{11} = C_1 (F_1 \cdot E_{11} + \frac{3}{2}).$$

$$(64c) \quad \bar{E}_{11} = C_1 F_1 \bar{E}_{11}; \quad \bar{E}_{11} = 0.$$

Damit ist in unserem speziellen Falle nur E_{11} , der Koeffizient von $\frac{\Psi_1(kr_1)}{kr_1} P_1^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi$ des Streupotentials von Null verschieden.

Aus (64b) folgt:

$$(65) \quad E_{11} = \frac{3}{2} C_1 \frac{1}{1 - C_1 \cdot F_1}.$$

$\frac{3}{2} C_1$ ist der Betrag, der sich ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Teilchen ergeben würde. Die Wechselwirkung bedingt, daß er durch den Faktor $\frac{1}{1 - C_1 F_1}$ abgeändert wird. Mit wachsendem Teilchenabstand R gehen die beiden Summanden von $F_1(R)$: $\frac{\Psi_0(kR)}{kR}$, $\frac{\Psi_1(kR)}{(kR)^2}$ sehr schnell gegen Null und der Änderungsfaktor damit gegen 1.

Die Streuintensität des von einem Teilchen gestreuten Lichtes ist im wesentlichen gegeben durch das Quadrat des absoluten Betrages von E_{11} : $|E_{11}|^2$. Daher kommt für die Abänderung der Intensität durch die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Teilchen der Faktor

$$(66) \quad \frac{1}{|D|^2} = \frac{1}{|1 - C_1 F_1|^2}$$

in Frage.

Nach Mie¹⁾ ist

$$(66a) \quad C_1 = -\frac{2}{3} \alpha^3 (\alpha'' + i\alpha')$$

wobei $\alpha = k \cdot a$ (a Kugelradius) und $\alpha = \alpha'' + i\alpha'$ eine Funktion des komplexen Brechungsindex ist, deren Werte für verschiedene Wellenlängen für Gold in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 1
 $\alpha = \alpha'' + i\alpha'$ für Gold

λ in μ	420	450	500	525	550	600	650
α''	0,615	0,666	1,18	1,44	1,211	0,391	0,180
α'	0,579	0,602	0,807	1,33	1,925	1,88	1,545
$ \alpha ^2$	0,790	0,805	2,05	3,84	5,18	3,70	2,42

Unter Berücksichtigung, daß

$$\frac{\Psi_0(x)}{x} = \frac{\sin x}{x} - i \frac{\cos x}{x},$$

$$\frac{\Psi_1(x)}{x^2} = \left(\frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x^2} \right) - i \left(\frac{\cos x}{x^2} + \frac{\sin x}{x^2} \right)$$

ist, folgt

$$(66b) \quad F_1(x) = \frac{2}{3} [f_1(x) + i f_2(x)]$$

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 25. S. 377. 1908.

mit

$$f_1(x) = \frac{\sin x}{x} + \frac{\cos x}{x^4} - \frac{\sin x}{x^8},$$

$$f_2(x) = -\frac{\cos x}{x} + \frac{\sin x}{x^3} + \frac{\cos x}{x^5}.$$

Der Verlauf dieser Funktionen ist dargestellt in der folgenden Tab. 2 und Fig. 2.

Tabelle 2

 $x^3 f_1(x), x^3 f_2(x)$

x	$x^3 f_1(x)$	$x^3 f_2(x)$	x	$x^3 f_1(x)$	$x^3 f_2(x)$
0,01	0,000002	0,99995	1	0,5373	0,8434
0,02	0,0000033	0,99980	1,1	0,684	—
0,1	0,000665	0,995038	1,2	0,6604	1,0939
0,2	0,0046	0,98058	1,4	0,9473	1,4083
0,3	0,0167	0,95900	1,5	1,3554	1,4001
0,4	0,0300	0,92950	1,6	1,0891	1,923
0,5	0,0776	0,8980	1,8	1,3190	2,534
0,6	0,132	0,86726	2	1,8753	3,0948
0,7	0,2048	0,84155	2,2	1,7774	4,0528
0,8	0,2968	0,82553	2,4	1,4014	4,0429
0,9	0,4080	0,82440	3	-1,9302	8,3227

Setzen wir $k \cdot R = x$, $\alpha = k \cdot a = \left(\frac{a}{R}\right) \cdot x$, so folgt aus den Gl.(66), (66a) und (66b):

$$(67) \quad \begin{cases} |D|^2 = 1 + 2\left(\frac{a}{R}\right)^3 [x^3 f_1(x) \alpha'' - x^3 f_2(x) \alpha'] \\ \quad + \left(\frac{a}{R}\right)^6 x^6 (f_1^2 + f_2^2) |\alpha|^2. \end{cases}$$

Nehmen wir wie vorher die Teilchen sehr klein an, so können wir nach Tab. 2 $x^3 f_1(x) \approx 0$, $x^3 f_2(x) \approx 1$ setzen und erhalten:

$$(67a) \quad |D|^2 = 1 - 2\left(\frac{a}{R}\right)^3 \alpha' + \left(\frac{a}{R}\right)^6 |\alpha|^2.$$

$|D|^2$ wird dann besonders stark von 1 abweichen, wenn die Teilchen so nahe wie möglich zusammenrücken, sich also fast berühren. Dann kann das Verhältnis von Teilchenradius zu Teilchenabstand $\frac{a}{R} \approx \frac{1}{2}$ gesetzt werden. Für diesen Fall zeigt die folgende Fig. 3 die Abhängigkeit des Änderungsfaktors $\frac{1}{|D|^2}$ von der Wellenlänge λ .

Die Kurve J stellt die Intensität der Streuung eines einzelnen Teilchens in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach den Mieschen Ergebnissen dar. Die Kurve I zeigt den Faktor $\frac{1}{|D|^2}$, mit dem die Mie'sche Intensität zu multiplizieren ist, um daraus die Streuintensität eines Teilchens unter Berücksichtigung des Einflusses des anderen Teilchens zu erhalten. Die Darstellung zeigt eine ausgesprochene Bevorzugung des röteren Lichtes. Die für die

einzelnen Wellenlängen berechneten Werte des Zusatzfaktors lassen ein ziemlich hohes Maximum zwischen $\lambda = 0,55 \mu$ und $\lambda = 0,6 \mu$ erwarten, wo die Miesche Intensität bereits abfällt. Leider sind dazwischen die Materialwerte a' und a'' nicht bekannt, so daß der genaue Wert des Maximums nicht berechnet werden konnte.

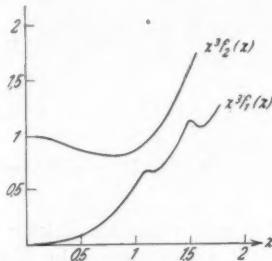


Fig. 2

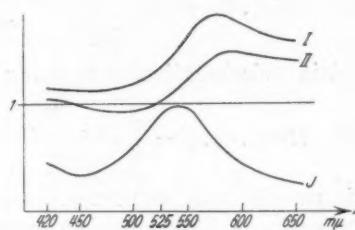


Fig. 3

Aus Gl. (67a) geht hervor, daß der Zusatzfaktor sehr rasch gegen 1 geht, wenn das Verhältnis (a/R) kleiner wird, wenn also der Teilchenabstand wächst. Bei der Verdoppelung von R sinkt $(|D|^2 - 1)$ etwa auf den achten Teil seines Wertes. Die Überhöhung des Zusatzfaktors über 1 nimmt dann noch stärker ab.

Mit wachsendem Teilchenradius a bei konstantem (a/R) wird zwar der Zusatzfaktor für alle Wellenlängen etwas kleiner (da ja mit a auch R wächst, wenn die Teilchen sich fast berühren), aber die Begünstigung des roten Lichtes ist noch ausgesprochener. Kurve II der Fig. 3 stellt den Zusatzfaktor als Funktion der Wellenlänge dar für den Fall, daß der Teilchendurchmesser $2a = 0,5 \mu$, also ungefähr gleich der Wellenlänge ist, wobei nur der Teil der Streuung berücksichtigt ist, der den Gliedern für $n = 1$ in den Potentialen entspricht, die sogenannte Rayleighsche Strahlung. Die letzte Einschränkung entspricht zwar nicht der Wirklichkeit, doch zeigt die Darstellung in Kurve II, wie mit wachsendem Teilchenradius der Zusatzfaktor des roten Lichtes immer stärker vor dem des blauen hervortritt. Er ist für $\lambda = 0,500 \mu$ sogar kleiner als 1. In der folgenden Tab. 3 sind die Werte aufgezeichnet, die den Kurven I und II in Fig. 3 zugrunde liegen:

Tabelle 3

λ	420	450	500	525	550	600	650
$\frac{1}{ D ^2}$ für $\left\{ \begin{array}{l} a < 0,1 \mu \dots \\ 2a = 0,5 \mu \dots \end{array} \right.$	1,15	1,16	1,20	1,35	1,67	1,72	1,56
	1,04	1	0,97	1,03	1,25	1,45	1,4

V
2
2
1
9
3
5
XUM

Betrachten wir nun anschließend noch den entgegengesetzten Spezialfall, daß die ebene, einfallende Welle in der Richtung der Verbindungsline beider Teilchen, also in Richtung der gemeinsamen Polarachse fortschreitet. In Polarkoordinaten $r_1, \vartheta_1, \varphi$ gilt dann für die Potentiale dieser ebenen Welle:

$$(68) \quad \Pi^E(r_1, \vartheta_1, \varphi) = \frac{1}{k} \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu-1} \frac{(2\nu+1)}{\nu(\nu+1)} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{(kr_1)} P_\nu^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi,$$

und in Polarkoordinaten $r_2, \vartheta_2, \varphi$:

$$(69) \quad \Pi^E(r_2, \vartheta_2, \varphi) = \frac{1}{k} e^{ikR} \sum_{\nu=1}^{\infty} i^{\nu-1} \frac{(2\nu+1)}{\nu(\nu+1)} \frac{\psi_\nu(kr_2)}{(kr_2)} P_\nu^1(\cos \vartheta_2) \cos \varphi,$$

wie man leicht erkennt, wenn man auf den Hertzschen Vektor zurückgeht. Die Streupotentiale beider Teilchen können wir in diesem Fall jetzt nicht gleich annehmen, sondern es ist zu setzen:

$$(70 \text{ a}) \quad \begin{cases} \Pi_1^E(r_1, \vartheta_1, \varphi) = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} [{}_1E_{10} P_1(\cos \vartheta_1) \\ \quad + P_1^1(\cos \vartheta_1)({}_1E_{11} \cos \varphi + {}_1\bar{E}_{11} \sin \varphi)], \\ \Pi_1^H = 0, \end{cases}$$

$$(70 \text{ b}) \quad \begin{cases} \Pi_2^E(r_2, \vartheta_2, \varphi) = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_2)}{kr_2} [{}_2E_{10} P_1(\cos \vartheta_2) \\ \quad + P_1^1(\cos \vartheta_2)({}_2E_{11} \cos \varphi + {}_2\bar{E}_{11} \sin \varphi)], \\ \Pi_2^H = 0. \end{cases}$$

Die Ausführung der Parallelverschiebung nach § 4 ergibt aus (70b):

$$(71 \text{ a}) \quad \begin{cases} \Pi_{21}^E(r_1, \vartheta_1, \varphi) = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} [{}_2E_{10} F_0(R) P_1(\cos \vartheta_1) \\ \quad + F_1(R) P_1^1(\cos \vartheta_1)({}_2E_{11} \cos \varphi + {}_2\bar{E}_{11} \sin \varphi)] \\ \quad + \frac{1}{k} \sum_{\nu>1} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{kr_1} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_1) \{ {}_{21}E_{\nu\mu} \cos \mu \varphi + {}_{21}\bar{E}_{\nu\mu} \sin \mu \varphi \}, \end{cases}$$

und aus (70a):

$$(71 \text{ b}) \quad \begin{cases} \Pi_{12}^E(r_2, \vartheta_2, \varphi) = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_2)}{kr_2} [- {}_1E_{10} F_0(R) P_1(\cos \vartheta_2) \\ \quad + F_1(R) P_1^1(\cos \vartheta_2)({}_1E_{11} \cos \varphi + {}_1\bar{E}_{11} \sin \varphi)] \\ \quad + \frac{1}{k} \sum_{\nu>1} \frac{\psi_\nu(kr_2)}{kr_2} P_\nu^\mu(\cos \vartheta_2) \{ {}_{12}E_{\nu\mu} \cos \mu \varphi + {}_{12}\bar{E}_{\nu\mu} \sin \mu \varphi \}. \end{cases}$$

Aus Gl. (68) und Gl. (71a) ergibt sich das elektrische Potential des bei \mathfrak{R}_1 einfallenden Feldes zu:

$$(72 \text{a}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_1^e = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} \left[{}_2E_{10} F_0(R) P_1(\cos \vartheta_1) \right. \\ \quad + P_1^1(\cos \vartheta_1) \left\{ \left(F_1(R) {}_2E_{11} + \frac{3}{2} \right) \cos \varphi + F_1(R) {}_2\bar{E}_{11} \sin \varphi \right\} \right] \\ \quad + \frac{1}{k} \sum_{\nu>1} \frac{\psi_\nu(kr_1)}{kr_1} C_{\nu\mu}^*(\vartheta_1 \varphi). \end{array} \right.$$

Aus Gl.(69) und Gl.(71 b) ergibt sich für das bei \Re_2 einfallende Feld:

$$(72 \text{b}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Pi_2^e = \frac{1}{k} \frac{\psi_1(kr_2)}{kr_2} \left[- {}_1E_{10} F_0(R) P_1(\cos \vartheta_2) \right. \\ \quad + P_1^1(\cos \vartheta_2) \left\{ \left(F_1(R) {}_1E_{11} + \frac{3}{2} e^{ikR} \right) \cos \varphi + F_1(R) {}_1\bar{E}_{11} \sin \varphi \right\} \right] \\ \quad + \frac{1}{k} \sum_{\nu>1} \frac{\psi_\nu(kr_2)}{kr_2} C_{\nu\mu}^{**}(\vartheta_2 \varphi). \end{array} \right.$$

Die Koeffizienten des Streupotentials von \Re_1 [Gl. (70a)] sind mit denen der Reihe (72a) durch die elektromagnetischen Grenzbedingungen [Gl. (10)] an der Oberfläche von \Re_1 verknüpft:

$$(73 \text{a}) \quad {}_1E_{10} = C_1 \cdot {}_2E_{10} \cdot F_0(R),$$

$$(73 \text{b}) \quad {}_1E_{11} = C_1 \cdot (F_1(R) \cdot {}_2E_{11} + \frac{3}{2}),$$

$$(73 \text{c}) \quad {}_1\bar{E}_{11} = C_1 \cdot F_1(R) \cdot {}_2\bar{E}_{11}.$$

Die Koeffizienten des Streupotentials von \Re_2 [Gl. (70 b)] sind mit denen der Reihe (72b) durch die Grenzbedingungen an der Oberfläche von \Re_2 verknüpft:

$$(74 \text{a}) \quad {}_2E_{10} = - C_1 \cdot {}_1E_{10} \cdot F_0(R),$$

$$(74 \text{b}) \quad {}_2E_{11} = C_1 (F_1(R) {}_1E_{11} + \frac{3}{2} e^{ikR}),$$

$$(74 \text{c}) \quad {}_2\bar{E}_{11} = C_1 F_1(R) {}_1\bar{E}_{11}.$$

Aus (73a) und (74a) folgt ${}_1E_{10} = {}_2E_{10} = 0$,

aus (73c) und (74c) folgt ${}_1E_{11} = {}_2E_{11} = 0$,

aus (73b) und (74b) folgt schließlich:

$$(75) \quad {}_1E_{11} = \frac{3}{2} C_1 \frac{1 + C_1 F_1(R) e^{ikR}}{1 - (C_1 F_1(R))^2},$$

$$(76) \quad {}_2E_{11} = \frac{3}{2} C_1 \frac{e^{ikR} + C_1 F_1(R)}{1 - [C_1 F_1(R)]^2}.$$

Dieses Ergebnis ist nicht wesentlich von dem des vorigen Spezialfalls verschieden. Wieder sind in den Streupotentialen nur die Koeffizienten von $\frac{\psi_1(kr_1)}{kr_1} P_1^1(\cos \vartheta_1) \cos \varphi$ von Null verschieden.

Für großen Teilchenabstand R werden die Zusatzfaktoren in beiden Fällen gleich 1, so daß der entsprechende Miesche Koeffizient $\frac{3}{2} C_1$ stehen bleibt. Für den Fall, daß die Teilchen sehr klein sind und sehr nahe aneinanderrücken, kann $e^{ikR} \approx 1$ gesetzt werden, und dann gehen unsere beiden neuen Zusatzfaktoren in

$$\frac{1 + C_1 F_1}{1 - [C_1 F_1]^2} = \frac{1}{1 - C_1 F_1}$$

über. Das ist aber genau derselbe Ausdruck, den wir auch im ersten Spezialfall erhielten [Gl. (65)]. Daher ist anzunehmen, daß bei sehr kleinen Kugeln und Teilchenabständen der Zusatzfaktor für die Streuintensität des einzelnen Teilchens nicht wesentlich von der Lage des Nachbar teilchens abhängen wird.

Für den Fall, daß mehr als zwei (N) Teilchen betrachtet werden, daß also die Grenzbedingungen an mehreren Kugeloberflächen zu erfüllen sind, haben wir dann 3 Systeme von N Gleichungen mit je N Unbekannten zu lösen, ebenso wie wir in unserem letzten Fall 3 Systeme von je 2 Gleichungen mit zwei Unbekannten zu lösen hatten. Zunächst sind die Streupotentiale jedes Teilchens mit unbestimmten Koeffizienten in den Koordinaten des jeweiligen Teilchens anzusetzen, und dann sind sie nach § 4 in die Potentiale in den Koordinaten jedes anderen Teilchens umzurechnen. Die oben genannten Gleichungssysteme ergeben sich aus den Grenzbedingungen an der Oberfläche der N Teilchen. Die Anzahl N der Unbekannten wird dabei nicht allzugroß werden, weil die Vielfachstreuung mit wachsendem Teilchenabstand sehr schnell vernachlässigt werden kann, so daß immer nur verhältnismäßig wenige Nachbar teilchen Einfluß auf ein bestimmtes Teilchen ausüben. Prinzipiell bildet also die Behandlung des allgemeinen Falles von N Teilchen keine Schwierigkeiten mehr. Rechnerisch besonders einfach werden sich folgende zwei Spezialfälle erweisen: 1. unendlich viele Teilchen in gleichen Abständen auf einer Geraden; senkrecht zu dieser Geraden schreitet die einfallende, ebene Welle fort; 2. unendlich viele Teilchen in gleichen Abständen in einer Ebene, senkrecht zu welcher die ebene Welle fortschreitet. Dann können, wie in unserem ersten Fall, sämtliche Streupotentiale gleich angesetzt werden. Vermutlich wird sich auch dann, wie in den von uns erledigten Fällen, eine Verstärkung der Streuintensität des roten Lichtes ergeben.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab Herr Dr. Mögliche. Hierfür, sowie für das ständige Interesse, das er dem Fortschreiten der Arbeit entgegenbrachte, möchte ich ihm meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Institut für theoretische Physik, Dezember 1934.

(Eingegangen 9. Februar 1935)

**Über eine von einem Resonatorenensystem
erzeugte selektive Dispersion und Absorption
Hertzscher Wellen**

Von Karl F. Lindman

(Mit 5 Figuren)

1. In einigen früheren Arbeiten¹⁾ habe ich experimentell nachgewiesen, daß ein dreidimensionales isotropes System von spiralförmigen Resonatoren sowie auch ein derartiges System von asymmetrisch-tetraedrischen Moleküllmodellen die Polarisationsebene durchgehender elektromagnetischer Wellen so drehen, wie die entsprechenden Theorien der Rotationspolarisation des Lichtes in isotropen, optisch aktiven Substanzen fordern. Da die optischen Dispersionstheorien sich auf die Annahme gründen, daß die durchsichtigen Körper schwingungsfähige, elektrisch geladene Teilchen enthalten, die sich wie elektrische Resonatoren gegen die Lichtwellen verhalten, ist es von Interesse zu untersuchen, ob ein von wirklichen elektrischen Resonatoren erfüllter Raum eine den theoretischen Formeln entsprechende Dispersion und Absorption durchgehender elektrischer Wellen zu erzeugen vermag. Man kann hoffen, dadurch ein Mittel nicht nur zur Veranschaulichung, sondern auch zu einer direkten Prüfung der Theorie zu gewinnen, welches auf anderem Wege kaum möglich ist²⁾.

2. Versuche in dieser Richtung wurden bekanntlich schon vor einer längeren Zeit von Garbasso und Aschkinass³⁾ angestellt, wobei sie eine große Anzahl prismatisch angeordneter Resonatoren (Gruppen von 1,5 cm langen und 0,2 cm breiten Stanniolstreifen auf passend zusammengestellten Glasscheiben) benutzten. Als Empfänger der mittels eines Righischen Erregers erzeugten elektrischen Wellen dienten Righische Silberstreifen auf Glas von drei ver-

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. [4] **63**. S. 621. 1920; **69**. S. 270. 1922;
74. S. 541. 1924; **77**. S. 337. 1925.

2) Mehrere namhafte Forscher, wie Maxwell, Boltzmann, v. Helmholtz, Ketteler u. a., haben bekanntlich durch rein mechanische oder akustische Apparate die schwierige Grundlage der Dispersionstheorie zu klären versucht.

3) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **53**. S. 584. 1894.

schiedenen Längen (3, 4 und 6 cm), welche auf die ihren Eigenschwingungen entsprechenden Schwingungskomponenten der auffallenden Wellen reagierten. Wie groß ihre Eigenwellenlängen waren, wird nicht angegeben. Aus ihren Versuchen ziehen die Verfasser nur die allgemeine Schlußfolgerung, daß, wie auch bei der normalen Dispersion des Lichtes der Fall ist, „die Brechung sowohl wie die Absorption mit wachsender Wellenlänge abnimmt“. Eine selektive oder anomale Dispersion, bzw. Absorption wurde nicht beobachtet, obwohl die kürzesten Detektoren wahrscheinlich eine Eigenwellenlänge von annähernd derselben Größe hatten wie die Elemente des prismatischen Resonatorensystems. Wie ich schon längst nachgewiesen habe¹⁾, wird nämlich die Eigenwellenlänge eines Righischen Resonators durch die Eigenperiode seiner beiden, durch einen feinen Riß voneinander getrennten Hälften bestimmt. Gegen die betreffenden Versuche kann noch der Einwand erhoben werden, daß die sieben Glasplatten von der Höhe 35 cm und der Breite 35, 30, 25, 20, 15, 10 bzw. 5 cm, auf welche die Stanniolstreifen festgeklebt waren, auch unabhängig von diesen Metallstreifen eine Ablenkung der durchgehenden Wellen hervorrufen mußten, indem diejenigen Strahlen, die das System näher an der brechenden Kante des Prismas durchsetzten, eine geringere Phasenverzögerung durch das Glas erlitten als diejenigen, die durch das Prisma weiter von seiner brechenden Kante passierten, wozu kommt, daß die an den zueinander parallelen Glasscheiben stattfindenden Reflexionen wie auch Beugungen an den Kanten der Scheiben nicht unwesentliche Störungen hervorgebracht haben müssen. Daß diese Einwände berechtigt sind, habe ich in der Tat feststellen können durch Versuche, die ich mit einem aus sieben, 2,4 mm dicken Glasscheiben von den genannten Dimensionen zusammengesetzten Körper ausgeführt habe, der in ganz derselben Weise aufgebaut und gegen die auffallenden Wellen orientiert war wie das von Garbasso und Aschkinass benutzte Plattensystem, aber keine Metallstreifen hatte. Die Versuchsanordnung und die Messungsmethode waren dieselben wie die im Zusammenhang mit meinen anderen Versuchen später beschriebenen. Für die Ablenkungswinkel der durch das Glasprisma gegangenen Wellen ergaben sich die Werte 12, 8,5 und 6°, wenn die Wellenlänge bzw. 12, 16 und 20 cm war. Auch ohne Metallstreifen erzeugte das Glasprisma demnach eine mit wachsender Wellenlänge (λ) abnehmende Ablenkung, und wenn $\lambda = 16$ cm war, so war die Ablenkung von derselben Größenordnung, oder sogar ein wenig größer (8,5° statt etwa 6,5°) als bei dem

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. [4] 7. S. 844. 1902.

entsprechenden Versuche¹⁾ der genannten Forscher (wie dick ihre Glasscheiben waren, wird nicht angegeben). Nachdem diejenige Seite des Prismas, wodurch die Wellen heraustraten, mit einer Glasplatte bedeckt worden war, die besonders die aus den Zwischenräumen der Scheiben heraustretenden Wellen schwächte, war die Ablenkung etwa $7,5^\circ$, sei es, daß $\lambda = 12$ oder 20 cm war. Die Brechung ohne deutlich hervortretende Dispersion, die in diesem Falle vorkam, wurde wahrscheinlich hauptsächlich durch die phasenverzögernde Einwirkung der Glasscheiben auf die durchgehende Strahlung bedingt, während die Abhängigkeit der vorher beobachteten Ablenkungen von der Wellenlänge vermutlich eine Wirkung der an den Kanten der Scheiben stattfindenden Beugungen war.

Es ist demnach offenbar, daß die von Garbasso und Aschkinass beobachteten Ablenkungen nicht allein oder gar in der Hauptsache durch das System der Stanniolstreifen bedingt wurden. Die zahlreichen Stanniolstreifen schwächen übrigens die Wellen sehr stark²⁾, so daß wahrscheinlich nur die ersten und größten von den die Metallstreifen tragenden Scheiben eine merkbare Intensität (wenigstens der kürzeren Wellenkomponenten) durchließen. —

In dieser Arbeit wird später über Versuche berichtet, die ich neulich mit einem prismatischen System *kreisbogenförmiger* Resonatoren ausgeführt habe, die so angebracht waren, daß nur das Resonatoren-System selbst eine Ablenkung und Dispersion durchgehender Hertz'scher Wellen hervorbrachte. Die Resonatoren erhielten die Form von nahezu geschlossenen Kreisringen, weil sie dann eine schärfer ausgeprägte Eigenperiode hatten und die das System durchdringende Strahlung viel weniger schwächen, als wenn sie geradlinig gewesen wären. Die Versuche wurden mit Wellen ausgeführt, deren Länge (16 — $35,4$ cm) sowohl größer wie auch kleiner als die Eigenwellenlänge ($27,4$ cm) der Resonatoren war.

3. Die theoretischen Formeln, mit welchen die Ergebnisse meiner letztgenannten Versuche verglichen wurden, waren die Ketteler-

1) Die Eigenwellenlänge des 6 cm langen Righischen Resonators war nach Angaben von Righi und anderen wahrscheinlich = etwa 16 cm.

2) Vgl. Cl. Schaefer, B'r. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 770. Es werden hier auch einige Versuche erwähnt, durch welche eine sowohl normale wie auch anomale Dispersion Hertz'scher Wellen künstlich hervorgebracht wurde. Bezüglich ihrer Entstehung und Art weicht jedoch diese Dispersion so wesentlich von derjenigen des Lichtes in dispergierenden Körpern ab, daß sie kaum als eine Nachahmung der letztgenannten Erscheinung betrachtet werden kann.

Helmholzschen, auf eine einzige Gruppe von Resonatoren angewandten Dispersionsformeln¹⁾:

$$(1) \quad n^2 - k^2 = 1 + \frac{D \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + G^2 \lambda_0^2 \lambda^2},$$

$$(2) \quad 2n k = \frac{D G \lambda_0 \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + G^2 \lambda_0^2 \lambda^2}.$$

In diesen Formeln bezeichnet n den Brechungsindex des durchsichtigen Körpers für Wellen von der Länge λ (im Vakuum), λ_0 die Eigenwellenlänge des die Brechung und die Absorption verursachenden, im Körper befindlichen Resonatoren und k den Extinktionskoeffizienten, der dadurch definiert wird, daß die Amplitude der senkrecht einfallenden Wellen auf einer im Körper zurückgelegten Wegstrecke z von 1 zu $e^{-\frac{2\pi k}{\lambda} z}$ abnimmt. D ist eine von der Verteilungsdichte der Resonatoren und der in ihnen in Schwingung gesetzten Elektrizitätsmenge und von λ_0 abhängige Konstante. G ist eine andere, durch die Dämpfung der in den Resonatoren erregten Schwingungen bedingte Konstante, die gleich dem durch π dividierten logarithmischen Dekrement ist.

Wie aus (1) hervorgeht, ist $n = 1$ für eine Wellenlänge λ' , die nur wenig kleiner als λ_0 ist (wir setzen voraus, daß k^2 viel kleiner als 1 ist). Für $\lambda > \lambda'$ ist $n > 1$, und für $\lambda < \lambda'$ ist $n < 1$. Wenn der Körper die Form eines gewöhnlichen dreiseitigen Prismas hat, so werden also die durchgehenden Strahlen in jenem Falle von der brechenden Kante weg abgelenkt, in diesem Falle aber gegen diese Kante hin. Für eine Wellenlänge, die etwas größer als λ' ist, erreicht n einen maximalen, und für eine Wellenlänge, die kleiner als λ' ist, einen minimalen Wert. In dem zwischen diesen Punkten liegenden Gebiet nimmt n mit wachsender Wellenlänge zu (anomale Dispersion). Außerhalb dieses Gebietes (auf beiden Seiten desselben) ist die Dispersion dagegen normal. Wenn $n < 1$ ist, so bedeutet dies, daß die Phasengeschwindigkeit der Strahlung in dem betreffenden Körper größer als die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

1) E. Ketteler, Wied. Ann. **49**, S. 382 u. 524. 1893. Vgl. auch z. B. G. Bruhat, Cours d'Optique (Paris 1931), S. 381. — Die vollständigen Ketteler-Helmholzschen Dispersionsgleichungen hat A. Pflüger (Wied. Ann. **65**, S. 173 u. 225. 1898) bekanntlich an den optischen Konstanten des festen Cyanins geprüft und bestätigt gefunden. Mit Rücksicht auf die vielen von Pflüger eingeführten Konstanten und die Willkürlichkeit seiner Zusatzglieder findet jedoch Bruhat (a. a. O., S. 385) die von ihm erreichte Bestätigung der Theorie nur wenig überzeugend.

Wenn $\lambda = \lambda_0$ ist und der entsprechende Wert von n mit n_0 bezeichnet wird, so gibt (2) für k den Wert $k_0 = \frac{D}{2n_0 G}$. Weil der Nenner im Ausdruck (2) für $2nk$ sich dann auf $G^2 \lambda_0^4$ reduziert und demnach kleiner als gewöhnlich ist, sieht man ohne weiteres ein, daß k ein scharf ausgeprägtes Maximum für eine Wellenlänge haben muß, die nahe mit λ_0 übereinstimmt, und daß dieser Maximalwert nur wenig von k_0 abweichen kann.

Bei der Prüfung, ob die für einen durchsichtigen Körper mit einer einzigen Gruppe von Dispersionsresonatoren empirisch erhaltene Dispersionskurve mit der Formel (1) übereinstimmt, kann man, vorausgesetzt, daß die Kurve auch das anomale Gebiet umfaßt, folgendermaßen verfahren. In dem Dispersionsdiagramm wird zuerst eine zur Wellenlängenachse parallele Gerade $n = 1$ gezeichnet, die die Dispersionskurve im anomalen Gebiet in einem Punkte schneidet, dessen Abszisse λ' voraussichtlich nur wenig kleiner als λ_0 ist (falls diese Differenz überhaupt merkbar ist). Bei den später beschriebenen Versuchen war λ_0 im voraus bekannt, wodurch sich die Möglichkeit bot, λ' mit λ_0 zu vergleichen.

Was den Wert von G betrifft, wird er am einfachsten auf eine von der Theorie angegebene Weise bestimmt, nämlich durch Division des Abstandes auf der Wellenlängenskala zwischen dem Maximum und dem Minimum der Dispersionskurve durch die Wellenlänge λ_0 , die annähernd gleich der mittleren Wellenlänge des anomalen Gebietes ist. Die für die verschiedenen angewandten Wellenlängen (λ) und die entsprechenden gemessenen Brechungsexponenten (n) geltenden Extinktionskoeffizienten können dann aus der folgenden, aus (1) und (2) durch Elimination von D hervorgehenden Formel berechnet werden:

$$(3) \quad k = -\frac{n(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{G \lambda_0 \lambda} \pm \sqrt{\frac{n^2(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}{G^2 \lambda_0^2 \lambda^2} + (n^2 - 1)}.$$

Das positive Vorzeichen der Quadratwurzel gilt für $\lambda \geq \lambda'$, das negative für $\lambda < \lambda'$.

Wenn λ_0 , G und die zusammengehörigen Werte von n und k bekannt sind, so kann für jede Wellenlänge (λ) die Größe D aus (1) berechnet werden (es machen sich dann die Fehler der für k gefundenen Werte viel weniger geltend, als wenn man D aus (2) berechnen würde). Da D nach der Theorie eine Konstante ist, so müssen die so berechneten Werte von D wenigstens der Größenordnung nach miteinander übereinstimmen. Ihr Mittelwert ist der schließliche Wert dieser Größe. Mit Hilfe der Werte von λ_0 , k , G und D kann man dann den Brechungsindex für diejenigen Wellenlängen aus (1) berechnen, für welche n gemessen worden ist, und mit den

V
2
2
1
9
3
5

gemessenen vergleichen. Zur Berechnung desjenigen Wertes (n_0) von n , der $\lambda = \lambda_0$ entspricht, geben (1) und (2) die Gleichung

$$n_0^2 - \frac{1}{(n_0)^2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{D^2}{G^2} = 1,$$

durch deren Auflösung man erhält $n_0^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{D^2}{G^2}} \right)$. Der empirische Wert von n_0 ist die Ordinate der empirischen Dispersionskurve für $\lambda = \lambda_0$. Wenn D^2/G^2 ein kleiner Bruch ist, so kann n_0 nur wenig größer als 1 sein.

Mit Ausgleichung der Fehler der auf andere Weise früher erhaltenen Werte von k kann diese Größe für die verschiedenen Wellenlängen jetzt aus (2) berechnet werden. Es wurden auch entsprechende Absorptionsmessungen ausgeführt. Aus dem Ausdrucke

$$J = J_0 e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} z},$$

wo J die Intensität der durchgelassenen und J_0 die der auffallenden Strahlung bedeuten, können die empirischen Werte von k leicht berechnet werden (es wird dabei vorausgesetzt, daß Störungen durch fremde Reflexionen an den Oberflächen des absorbierenden Körpers sich nicht geltend machen).

4. Die Elemente des zu untersuchenden Resonatorensystems bestanden aus 13,0 cm langen und 1,3 mm dicken kreisbogenförmigen Kupferdrähten. Der Abstand zwischen den Drahtenden war mit geringen Variationen im Mittel 2,5 mm (nach Beendigung der Versuche zeigte es sich bei Untersuchung von 50 angewandten und willkürlich gewählten Resonatoren, daß ihre Öffnungsweite zwischen 2,2 und 2,7 mm variierte und im Mittel und meistenteils 2,5 mm war). Nach vielen von mir früher ausgeführten Messungen würde ein solcher Resonator als freistehend eine halbe Eigenwellenlänge von 13,5 cm haben¹⁾. Als Bestandteile des Resonatorengitters beeinflußten die Leiter einander, wodurch, wie ich durch frühere Versuche festgestellt habe, die Intensität der in ihnen erregten Schwingungen beträchtlich vergrößert wurde und ihre Eigenwellenlänge bei der betreffenden Verteilungsdichte um etwa 0,2 cm zunahm. Die halbe Eigenwellenlänge ($\frac{1}{2} \lambda_0$) des Resonatorengitters betrug demnach 13,7 cm. Denselben Wert erhielt ich auch durch direkte Messung (mit Hilfe stehender Wellen) der Eigenwellenlänge eines mit den Gitterelementen isochronen, mit Thermoelement versehenen ring-

1) In einem später (in Acta Acad. Aboensis, Math. et phys.) erscheinenden ausführlichen Bericht über die ganze vorliegende Arbeit soll dies näher dargestan werden.

förmigen Meßresonators mit derselben Öffnungsweite, wenn er ein Element des Gitters war.

Das Resonatorenensemble (das Gitter) hatte die Form eines dreiseitigen Prismas, das sich in einer 40 cm hohen, sorgfältig angefertigten Pappschachtel mit genau ebenen Seitenwänden befand, deren Normalschnitt ein gleichschenkliges Dreieck mit 60 cm langen Seiten und einer 30 cm langen Basis war. Sein Spitzwinkel und damit auch der brechende Winkel des prismatischen Resonatorenensembles war demnach $29,0^\circ$. Jeder Resonator befand sich in der Mitte eines kleinen Wattepakets. Die Pakete waren in 7 übereinanderliegenden Schichten so gereiht, daß jeder Resonator seine Öffnung gegen die brechende Kante des Prismas wandte. Jede Schicht enthielt 55 Resonatoren, die in 10 Gruppen parallel zur Basis des Dreiecks so geordnet waren, daß die Anzahl der Resonatoren in diesen Gruppen zu dem Abstand von der brechenden Kante proportional war. An der Kante befand sich demnach nur ein Resonator (in jeder waagerechten Schicht), an der Basis dagegen 10 Resonatoren. Die ganze Anzahl der im Prisma auf diese Weise annähernd gleichmäßig verteilten Resonatoren war also $7 \cdot 55 = 385$. Da die Pappschachtel einen Rauminhalt von etwa 34 dm^3 hatte, war die Verteilungsdichte der Resonatoren etwa 11 pro dm^3 . Diejenigen Resonatoren, die den beiden Seitenwänden am nächsten standen, waren in je einer „Netzebene“ geordnet, wogegen es keine, eine Anzahl von Resonatoren vollständig enthaltenden Netzebenen im Innern des Prismas gab. In den zur Basis annähernd parallelen Gruppen war der mittlere Abstand zwischen den benachbarten Resonatoren etwa 3 cm.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch angegeben. Die von dem mit verstellbarem, zylindrisch-parabolischem Reflektor versehenen Hertzschen Oszillatoren O ausgesandten Wellen passierten zuerst durch ein 34 cm langes und 26,5 cm weites Metallrohr U , dessen vorderes Ende in eine dicht umschließende kreisförmige Öffnung eines 1 m hohen und 1,5 m breiten Zinkschirms (Z) eingeführt war, dann durch das Resonatorenprisma P , und wurden schließlich von dem ebenfalls mit zylindrisch-parabolischem Strahlensammler (mit variabler Brennweite) versehenen Empfänger aufgefangen. Der Oszillator und der mit ihm in Resonanz stehende, mit Thermoelement in seiner Mitte versehene Meßresonator waren beide stabförmig und vertikal orientiert (sie waren die in meinen früheren Arbeiten gewöhnlich gebrauchten Primär- und Sekundärleiter, deren Eigenwellenlängen in jedem Falle durch frühere Messungen genau bekannt waren). Der aus mehreren nacheinander ausgeführten Messungen erhaltenen Mittelwert der Quotienten J/J_s , wo J und J_s die gleich-

V
2
2
1
9
3
5

zeitigen Ausschläge der mit dem Meßresonator und dem Standarddetektor S verbundenen, hochempfindlichen Galvanometer bezeichnen, gab die gemessene Strahlungsintensität an. Der Abstand zwischen dem Mittelpunkte der gegen O gewandten Öffnung von U und der Mitte des Erregerspiegels war unverändert = 122 cm. Wenn der Empfänger gerade gegenüber U stand, so war der Abstand zwischen

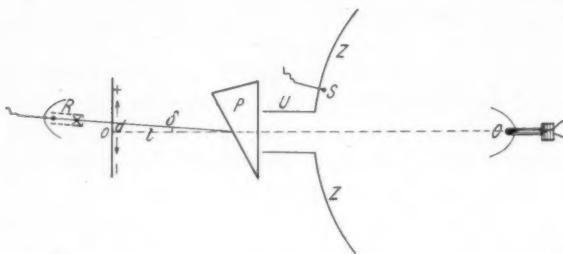


Fig. 1

der Mitte des Empfängerspiegels und der Mitte der gegen ihn gewandten Öffnung von U = 125 cm. Die Schachtel mit dem Resonatoren-System war (auf hölzerner Unterlage) unmittelbar vor der gegen R gewandten Öffnung von U so aufgestellt, daß die Strahlen senkrecht auf das Prisma fielen, was auch der oben gegebenen Definition des Extinktionskoeffizienten entsprach.

Um die Richtung der aus dem Prisma heraustrtenden, an seiner hinteren Seitenfläche gebrochenen Wellen zu bestimmen, mußte der Empfänger R seitwärts verschoben werden, ohne daß sein Abstand von dem mittelsten Punkt des durchstrahlten Gebietes der gegen R gewandten (hinteren) Seitenfläche von P verändert wurde. Die durch die Mitte von R gehende Achse des Empfängerspiegels mußte dabei auf den genannten Punkt von P gerichtet bleiben. Der auf einem großen Tischblatt verschiebbare Fuß des Empfängers war zu diesem Zweck mittels eines dünnen Bindfadens mit einem Punkte verbunden, der vertikal unterhalb des genannten Punktes des Prismas lag, wobei sorgfältig beachtet wurde, daß der ausgespannte Faden zwischen zwei feinen Strichen lag, die auf einem waagerechten Arm des Empfängerfußes in etwa 20 cm Entfernung von dem nächsten Befestigungspunkt des Fadens angebracht waren. Der Faden lag dabei auf einer zur Achsenrichtung von U senkrechten Längenskala. Der Nullpunkt der Skala entsprach derjenigen Lage des Fadens, bei der R gerade gegenüber U stand, wobei der Mittelpunkt von R

auf der Verlängerung der Achse von U lag. Durch Variieren des auf der Skala gemessenen Abstandes d des Fadens von dem Nullpunkt und Messung der entsprechenden Strahlungsintensität wurde eine stets regelmäßig verlaufende Intensitätskurve mit einem gut ausgebildeten Maximum erhalten, dessen Abszisse d_m die Richtung der durch P hindurchgegangenen Strahlen von bestimmter Wellenlänge angab. Der Ablenkungswinkel δ ergab sich dann aus dem Ausdrucke $\tan \delta = \frac{d_m}{\lambda}$, wo λ die 73,5 cm betragende Länge des Fadens zwischen seinem Befestigungspunkt unter dem Prisma und dem Nullpunkt der Skala bezeichnet, wenn der Faden auf diesem Punkte lag. Da der brechende Winkel des Prismas 29° betrug, war beim Übergang der Strahlen aus dem Prisma in die Luft der Brechungswinkel $\alpha = 29^\circ \pm \delta$, wobei das positive Vorzeichen von δ für eine Ablenkung gegen die Basis des Prismas hin und das negative Vorzeichen für eine entgegengesetzte Ablenkung galt (d hatte demnach auch in jenem Falle positives und in diesem Falle negatives Vorzeichen). Der Brechungsindex n (für Übergang aus Luft in das Prisma) konnte dann aus der Formel $n = \frac{\sin \alpha}{\sin 29^\circ}$ ermittelt werden.

5. Die Lage des Maximums der in Abwesenheit des Prismas durch Variieren von d (der Empfänger war dann auf die Mitte der Rohröffnung gerichtet) mit 26 cm langen Wellen erhaltenen, sehr symmetrischen Intensitätskurve entsprach genau dem aus der geometrischen Symmetrie bestimmten Nullpunkt ($d = 0$) der Skala. Wegen der oft vorgenommenen Änderung der Brennweite der Spiegel wurden ähnliche Kontrollmessungen mit verschiedenen langen Wellen mehrmals während des Fortganges der Arbeit und zwar mit demselben Ergebnis ausgeführt.

Zur Untersuchung der Einwirkung der Pappschachtel und ihrer Wattefüllung auf die durchgehende Strahlung, wurde unmittelbar nach der Aufnahme der ersten der soeben genannten Kurven die Schachtel, welche dann die in der obengenannten Weise geordneten Wattepakete ohne Resonatoren enthielt, in den Weg der Strahlen so gestellt, wie Fig. 1 angibt. Die maximale Intensität trat auch jetzt bei $d = 0$ ein und zwar war sie dann 94% von der in Abwesenheit der Schachtel gemessenen. Nachdem die Wellenlänge von 26 cm auf 20,4 cm vermindert worden war, gab die Wiederholung dieser Versuche ganz dasselbe Ergebnis. Die von der mit Watte gefüllten Schachtel erzeugte Schwächung der durchgehenden Strahlung betrug folglich, unabhängig von der Wellenlänge, 6%, und eine merkbare Brechung kam dabei nicht vor. Die im folgenden

V
2
2
1
9
3
5

beschriebenen Brechungen, die beobachtet wurden, wenn die Wattepakete je einen Resonator enthielten, rührten also ausschließlich von der Einwirkung des Resonatorensystems auf die durchgehenden Wellen her.

Bei allen diesen Versuchen befand sich die Pappschachtel mit dem Resonatoren system in genau derselben Lage unmittelbar vor der Öffnung von U (vgl. Fig. 1). Es zeigte sich, daß die durchgehenden Wellen bei ihrem Austritt aus dem Prisma eine von der

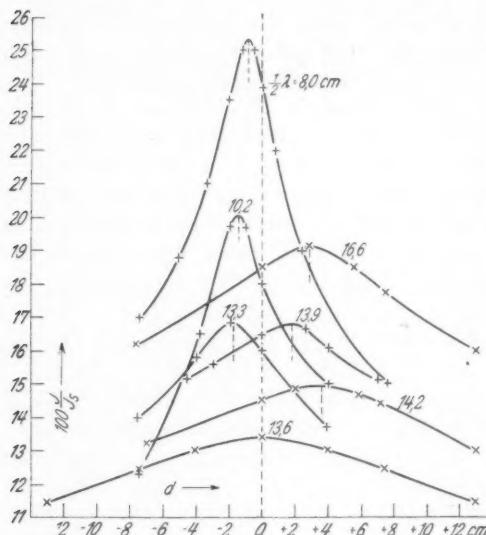


Fig. 2

Wellenlängen gemessen. Als Beispiele sind in Fig. 2 die für $\frac{1}{2}\lambda = 8,0, 10,2, 13,3, 13,6, 13,9, 14,2$ und $16,6$ cm erhaltenen Intensitätskurven gezeichnet. Die Ordinaten der Maxima sind miteinander nicht vergleichbar, weil der Standardindikator auf verschiedenen lange Wellen verschieden stark reagierte. Die Form der Kurven zeigt, daß im allgemeinen das gebrochene Strahlenbündel bei kleineren Wellen schärfer begrenzt war als bei längeren, was damit im Einklang steht, daß Strahlen von kleinerer Wellenlänge durch Beugung weniger zerstreut werden als solche von größerer Wellenlänge. Der flache Verlauf der für $\frac{1}{2}\lambda = 13,6$ cm ($d = 0$) erhaltenen Kurve wird durch die starke Dispersion und Absorption in der Umgebung dieser Wellenlänge bedingt.

Wellenlänge (λ) abhängige Ablenkung erfuhren, die entweder in der Richtung von der brechenden Kante des Prismas weg oder nach dieser Kante hin geschah, je nachdem λ größer oder kleiner als eine Wellenlänge λ' war, die ein klein wenig kleiner als die Eigenwellenlänge λ_0 ($= 2 \cdot 13,7$ cm) der Resonatoren war. Wenn $\lambda = \lambda'$ war, so erlitten sie keine Ablenkung.

Die Ablenkungen wurden für zwölf verschiedene Wellen-

Die für die verschiedenen Wellenlängen gemessenen Werte von d_m und die daraus ermittelten Ablenkungswinkel (δ) und Brechungsindizes (n) sind — neben einigen anderen, später zu besprechenden Zahlen — in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die voll

λ (cm)	d_m (cm)	δ	n		Δn	k ber. n. (3)	D
			beob.	ber.			
16,0	-0,9	-0° 42'	0,979	0,985	-0,006	0,0024	0,0818
20,4	-1,5	-1 10	0,963	0,963	0,000	0,0094	0,0594
24,4	-3,4	-2 39	0,916	0,918	-0,002	0,059	0,0615
26,0	-4,0	-3 7	0,901	0,926	-0,025	0,178	0,0760
26,6	-1,8	-1 24	0,956	0,945	+0,011	0,144	0,0500
27,2	0,0	0 0	1,000	0,9996	+0,0004	0,190	0,0586
27,4	—	—	(1,018)	1,018	—	0,191	—
27,8	+1,8	+1 24	1,044	1,055	-0,011	0,181	0,0472
28,4	+3,6	+2 48	1,087	1,086	+0,001	0,155	0,0605
30,4	+4,5	+3 30	1,108	1,101	+0,007	0,074	0,0642
31,6	+3,0	+2 20	1,073	1,090	-0,018	0,023	0,0481
33,2	+2,8	+2 11	1,068	1,079	-0,011	0,026	0,0516
35,4	+2,5	+1 57	1,061	1,067	-0,006	0,018	0,0547

ausgezogene Kurve in Fig. 3 ist die entsprechende empirische Dispersionskurve, die offenbar den Charakter einer sowohl normale wie auch anomale Dispersion darstellenden Kurve hat. Innerhalb des

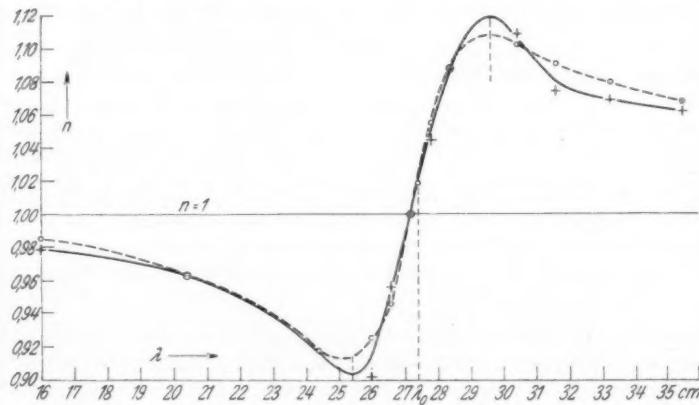


Fig. 3

Bereiches $\lambda = 25,4-29,6$ cm war die Dispersion anomali oder n nahm mit der Wellenlänge zu, und außerhalb dieses Gebietes war sie normal, wobei n für $\lambda < 25,4$ cm bei abnehmender Wellenlänge kontinuierlich gegen 1 zunahm und für $\lambda > 29,6$ cm bei zunehmender Wellenlänge gegen 1 abnahm. Die Kurve schneidet die Gerade $n = 1$

in einem Punkte mit der Abszisse $\lambda' = 27,2$ cm ($2 \cdot 13,6$ cm), die sehr wenig kleiner als λ_0 ($= 27,4$ cm) ist. Diese von der Theorie vorausgesehene kleine Differenz ist also deutlich merkbar. Für $\lambda < \lambda'$ war $n < 1$ und für $\lambda > \lambda'$ war $n > 1$. Für $\lambda = \lambda_0$ ist die Ordinate der Dispersionskurve = 1,018. Dies ist demnach der empirische Wert von n_0 .

Durch Division der Breite (4,2 cm) des anomalen Gebietes durch λ_0 ergibt $G = \frac{4,2}{27,4} = 0,153$. Das Dämpfungsdekkrement der Schwingungen der dispergierten Resonatoren war demnach $= \pi \cdot 0,153 = 0,48$. Für das Dekrement des mit diesen Resonatoren annähernd isochronen geradlinigen Meßresonators habe ich früher¹⁾ denselben Wert gefunden. Daß die ringförmigen Resonatoren, die kein Thermoelement hatten und deren Sekundärstrahlung schwach war, eine ebenso große Dämpfung wie der freistehende geradlinige Resonator von derselben Periode hatten, war offenbar eine Folge des dämpfenden Einflusses, den jene Resonatoren als Elemente des prismatischen Gitters aufeinander ausübten.

Die mit Anwendung des gefundenen Wertes G und den beobachteten Werten von n aus (3) berechneten Werte von k sind in der obigen Tabelle angegeben. Ebenso findet man daselbst die mit Hilfe dieser Werte von k aus (1) berechneten Werte von D . Trotz ihrer Abweichungen sind sie alle von derselben Größenordnung. Ihr Mittelwert beträgt 0,0591 oder, mit Rücksicht auf die Abweichungen abgerundet, **0,06**. Die mit Anwendung der so gefundenen Werte von G , k und D und des Wertes $\lambda_0 = 27,4$ cm aus (1) berechneten Werte von n sind in der obigen Tabelle zusammengestellt. (Der für $\lambda = \lambda_0 = 27,4$ cm angegebene, berechnete Wert von n , der mit dem obengenannten empirischen Wert von n_0 übereinstimmt, wurde aus dem S. 596 erwähnten Ausdrucke für n_0^2 ermittelt.) Die mit Δn bezeichneten Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsindizes sind nicht größer als man mit Rücksicht auf die Art der Versuche erwarten konnte. Das Mittel von Δn ist, falls man von den Vorzeichen absieht, = 0,0082.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 3 ist die auf die erwähnte Weise berechnete theoretische Dispersionskurve. In Übereinstimmung mit dem Gesagten findet man, daß sie im großen und ganzen sich an die empirische Kurve recht nahe anschließt. Die Abweichungen können, insofern sie nicht auf Messungsfehlern beruhen, teils durch die Dämpfung der Eigenschwingungen des Erregers und des Meßresonators und teils durch die durch Beugung hervorgebrachte Zer-

1) K. F. Lindman, Acta Acad. Aboensis, Math. et phys. V, 6. S. 154. 1929.

streuung (Erweiterung) der Strahlenbündel erklärt werden¹⁾. Die mit dem prismatischen Resonatorenystem ausgeführten Dispersionsversuche bestätigen folglich die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel.

6. Auch wenn die Eigenperiode des Erregers nicht, wie bei den obigen Versuchen der Fall war, mit der des Meßresonators übereinstimmte, so wichen, wie einige im Zusammenhang mit den genannten Messungen ausgeführte Versuche zeigten, die von dem prismatischen Resonatorenystem erzeugte Ablenkung der Strahlenrichtung kaum merkbar von derjenigen ab, die mit unverändertem Meßresonator beobachtet wurde, wenn der Oszillator in Resonanz mit ihm stand. Das Prisma zerlegte also die auffallende gedämpfte Strahlung in Komponenten verschiedener Wellenlänge, welche im allgemeinen auf verschiedene Weise gebrochen wurden, wobei der Meßresonator hauptsächlich auf diejenige Komponente reagierte, deren Frequenz mit seiner Eigenfrequenz übereinstimmte.

Um diese Schlußfolgerung von dem Bestehen verschiedener Wellenkomponenten in verschiedenen Teilen der aus dem Prisma austretenden Strahlung weiter zu prüfen, wurde die Wellenlänge in verschiedenen Teilen dieser Strahlung durch Resonanzversuche ge-

1) Daß die empirische Kurve im Gebiete $\lambda = 16-20,4$ cm ein wenig niedriger verläuft als die theoretische Kurve, scheint, wie wiederholte Messungen gezeigt haben, kein Zufall zu sein und hängt wahrscheinlich mit der Dämpfung der Wellen und der Schwingungen des Meßresonators zusammen, indem dieser auch auf andere Schwingungskomponenten der gedämpften primären Strahlung reagierte als auf diejenigen, deren Periode mit seiner Eigenperiode übereinstimmte. Insbesondere machten sich hier solche Schwingungskomponenten geltend, deren Periode etwas größer als die letzтgenannte war und die gegen die brechende Kante des Prismas stärker als die mit dem Detektor isochronen Komponenten abgelenkt wurden (die auf gewöhnliche Weise mit unzerlegten Wellen aufgenommenen Resonanzkurven zeigen, daß die längeren Wellenkomponenten der Erregerstrahlung wesentlich stärker als die kürzeren sind; daß das Resonatorenprisma die einfallenden gedämpften Wellen in verschiedenen gebrochenen Komponenten zerlegt, wird aus einigen später erwähnten Versuchen deutlich hervorgehen). Auch im Gebiete $\lambda =$ etwa $31-35,4$ cm verläuft die empirische Kurve niedriger als die theoretische, was auf eine ähnliche Ursache zurückgeführt werden kann (die stärker wirkenden Strahlungskomponenten von größerer Wellenlänge wurden in diesem Falle schwächer abgelenkt als die von kürzerer Wellenlänge). Daß das Maximum der empirischen Kurve etwas höher und das Minimum derselben etwas niedriger sind als die entsprechenden Teile der theoretischen Kurve, röhrt wahrscheinlich von einer durch Zerstreuung (Beugung nach den Seiten) der aus dem Rohre U austretenden seitlichen Strahlen bedingten Verschiebung der in diesem Falle beobachteten Intensitätsmaxima her. Durch einige auf ganz andere Weise ausgeführte und später beschriebene Messungen, bei welchen diese Zerstreuung ohne Einfluß war, wurde nämlich eine sehr nahe Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve in den betreffenden Gebieten erreicht.

messen. Weil die Wirkung auf den Meßresonator in gewissem Grade von der Brennweite des Empfängerspiegels abhängig war, mußte dieser Spiegel bei diesen Versuchen entfernt werden, welches zur Folge hatte, daß die Wirkung dann zu schwach war. Der Spiegel wurde deshalb jetzt durch eine große (37 cm hohe, 28 cm breite und in der Mitte 12,2 cm dicke) Zylinderlinse aus Paraffin ersetzt, in deren hinterer Brennlinie der (geradlinige) Meßresonator angebracht wurde. Die beiden konvexen Flächen der Linse hatten einen Krümmungsradius von 21,0 cm. Die Seitenkanten waren plan abgeschnitten, so daß eine Aberration der Randstrahlen wegen der Zylinderform der Linse nicht merkbar war. Um gebeugte Strahlen abzuschirmen, wurden zwei große und dicke Eichenholzplatten an jeder Seite der Linse dicht neben ihr angebracht. Die Linse bestand aus weißem Paraffin mit dem Schmelzpunkte $50-52^{\circ}\text{C}$. Da ich ursprünglich nur die Absicht hatte, die elektrischen Strahlen mittels der Linse auf den Meßresonator zu konzentrieren, wurden keine besonderen Maßnahmen zur Erhöhung der Reinheit und der Homogenität des Paraffins bei der Herstellung der Linse vorgenommen. Durch Versuche mit 16,0, 26,0 und 33,2 cm langen Wellen stellte ich fest, daß der Abstand der scharf ausgebildeten Brennlinie von der Mittellinie der Linse, unabhängig von der Wellenlänge, = 22,9 cm war. Mit Berücksichtigung der Linsendicke ergab sich hieraus nach Formeln der geometrischen Optik für den Brechungsexponenten des Paraffins der Wert $n = 1,553 \pm 0,015$. Falls es nur darauf ankommt, die Konstanz des für die verschiedenen, soeben genannten Wellenlängen gefundenen Wertes von n zu beurteilen, so fallen die Fehler der unverändert gebliebenen Krümmungsradien der Linsenflächen weg und der in Betracht kommende mögliche Fehler von n ist dann nur $\pm 0,002$. In dem untersuchten Wellenlängenbereich ($\lambda = 16 - 33,2$ cm) war also der Brechungsexponent des Paraffins wenigstens bis inklusive seiner zweiten Dezimale von der Wellenlänge unabhängig, was auch mit den theoretischen Anschauungen über das Verhalten typisch dielektrischer fester Körper übereinstimmt¹⁾. Die entsprechende Dielektrizitätskonstante des festen Paraffins, $n^2 = 2,41$, ist allerdings etwas größer als die mittleren elektrostatisch ($\lambda = \infty$) gemessenen Werte (etwa 2,2), aber doch kleiner als die größten von ihnen [2,44 (Lombardi) und 2,47 (N. Schiller)].

1) Die von Hormell (Phil. Mag. [6] 3 S. 52. 1902) aus seinen Versuchen (mit Drahtwellen) gezogene Schlußfolgerung von einer normalen Dispersion bei festem Paraffin im Bereich $\lambda = 41 - 82$ cm und die von Lampa (Wied. Ann. 61. S. 79. 1897) bezüglich einer anomalen Dispersion im Gebiete $\lambda = 0,4 - 0,9$ cm können kaum richtig sein.

Durch Variieren der Länge R des in der Brennlinie der Linse angebrachten Meßresonators wurden dann Resonanzversuche in vier verschiedenen Teilen der durch das Resonatorenstystem gegangenen Strahlung von der ursprünglichen Wellenlänge 26 cm ausgeführt, die den Ablenkungswinkel $\delta = -2^\circ 48'$ ($d = -3,6$ cm, $l = 73,5$ cm), $+2^\circ 48'$ ($d = +3,6$ cm), $+3^\circ 26'$ ($d = +4,4$ cm) und 0° ($d = 0$) und den Brechungs-exponenten $n = 0,911, 1,087, 1,106$ und $1,000$ entsprachen. Fig. 4 zeigt die dabei erhaltenen Resonanzkurven. Die Kurve I ($n = 0,911$) hat ein scharf ausgebildetes Maximum bei $R = 11,7$ cm ($\lambda_R = 25,4$ cm, wo λ_R die halbe Eigenwellenlänge des Resonators ist). Eine Gerade $n = 0,911$ in dem Dispersionsdiagramm (Fig. 3) würde die empirische Dispersionskurve in zwei Punkten mit den Abszissen $\lambda = 24,7$ und $26,0$ cm schneiden. Die durch den Resonanzversuch bestimmte Wellenlänge $\lambda = 25,4$ cm liegt zwischen diesen Werten. Denken wir uns den betrachteten Teil der Kurve um soviel erhöht, daß die Gerade $n = 0,911$ sie im Punkte $\lambda = 25,4$ cm berührt, so würde er sehr nahe mit dem entsprechenden Teil der theoretischen (gestrichelten) Kurve zusammenfallen. Der betreffende Resonanzversuch, der eine eindeutig bestimmte Wellenlänge ergab, steht also in gutem Einklang mit den Dispersionsversuchen, falls man annimmt, daß die empirische Dispersionskurve an der betrachteten Stelle ein wenig zu niedrig verläuft. Auf ganz ähnliche Weise zeigt die für $n = 1,106$ geltende Kurve III in Fig. 4, daß das Maximum der empirischen Dispersionskurve etwas zu hoch verläuft. Die Kurve II ($n = 1,087$) hat zwei Maxima, von denen das bei $R = 13,1$ ($\lambda_R = 28,2$ cm) liegende viel schärfer als das bei $R = 14,7$ cm ($\lambda_R = 31,4$ cm) liegende ausgebildet ist. Eine Gerade $n = 1,087$ würde die empirische Dispersionskurve in zwei Punkten schneiden, deren Abszissen ($\lambda = 28,4$ und $31,2$ cm) mit den genannten, durch den Resonanzversuch bestimmten Wellen-längen nahe übereinstimmen. In der betreffenden Richtung ($\delta = +2^\circ 48'$) war also die Strahlung aus Wellen von zwei verschiedenen Perioden zusammengesetzt. Daß die Resonanzkurve II von ihrem zweiten Maximum verhältnismäßig langsam nach größeren Wellen-längen hin sinkt, zeigt, daß auch ein wenig schwächer gebrochene Wellenkomponenten von größerer Wellenlänge die Paraffinlinse in diesem Falle durchsetzten und auf den Meßresonator einwirkten.

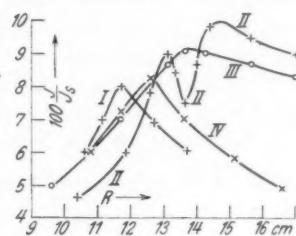


Fig. 4

en
ei
n.
m

en
1
9
3
5

XUM

Dies steht in Übereinstimmung mit der in der Fußnote S. 603 gegebenen Erklärung des Umstandes, daß die empirische Dispersionskurve für $\lambda >$ etwa 31 cm ein wenig niedriger verläuft als die theoretische Kurve. Die dem Maximum der Kurve IV ($n = 1$) entsprechende Wellenlänge $\lambda_R = 27,2$ cm ($R = 12,6$ cm) ist genau gleich derjenigen Wellenlänge, für welche nach den Dispersionsversuchen $n = 1$ war.

7. Die von dem Resonatorenprisma bewirkte *Schwächung der durchgelassenen Strahlung* wurde in der Weise untersucht, daß die Intensität J dieser Strahlung mit dem mit Spiegel versehenen Meßresonator (unter gleichzeitiger Anwendung des Standarddetektors) gemessen wurde, wenn er sich in derjenigen Lage (d_m) befand, die nach den Dispersionsversuchen der Ablenkung der Strahlen von der gegebenen Wellenlänge (λ) entsprach. Unmittelbar vor und nach jeder solchen, 5—7 mal wiederholten Messung wurde die Intensität J_0 der Wellen in Abwesenheit des Resonatorenprismas gemessen, wobei der Empfänger gerade gegenüber dem Rohre U in Fig. 1 ($d = 0$) stand. Von der so bestimmten Schwächung $\left(1 - \frac{J}{J_0}\right)$ rührten 6% von den Seitenwänden und der Wattefüllung der Pappschachtel her (vgl. S. 599), so daß die von dem Resonatorenensemble selbst hervorgebrachte prozentuale Schwächung $A = 100 \left(1 - \frac{J}{J_0}\right) - 6 = 100 - \left(100 \frac{J}{J_0} + 6\right)$ war, woraus hervorgeht, daß die in Prozenten ausgedrückte Intensität, die das Resonatorenensemble in Abwesenheit seiner Hülle hindurchgelassen hätte, $= 100 \frac{J}{J_0} + 6 = B$ war. Die für verschiedene Wellenlängen erhaltenen Werte von A und B sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

λ (cm)	A	B	k	
			beob.	ber. n. (2)
16,0	14	86	0,051	0,002
20,4	25	75	0,073	0,010
24,4	45	55	1,108	0,076
26,0	60,5	39,5	0,139	1,140
26,6	—	—	—	0,173
27,4	59	41	0,143	0,193
27,8	—	—	—	0,184
28,4	45	55	0,125	0,153
30,4	20	80	0,102	0,069
33,2	8	92	0,099	0,030

Die Schwächung, zu der auch die einzelnen, in der vorderen Netzebene befindlichen Resonatoren auf ähnliche Weise wie alle anderen Resonatoren beitrugen, können wir als *Absorption* auffassen, ohne daß wir dabei von der auffallenden Intensität die reflektierte

Intensität abzuziehen brauchen¹⁾. Wenn wir die auffallende Intensität = 100 setzen, so ist, mit Berücksichtigung der von der Hülle herrührenden Schwächung, die austretende Intensität = B , und der

Extinktionskoeffizient k kann dann aus der Gleichung $e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} z} = \frac{B}{100}$

berechnet werden, wo z die mittlere Länge des von den Strahlen der Wellenlänge λ in dem Resonatorenystem zurückgelegten Weges bezeichnet. Bei den Versuchen war $z = 12,5$ cm. Die auf diese Weise ermittelten, aus den Beobachtungen hervorgegangenen Werte von k und die entsprechenden aus der Formel (2) mit Hilfe der beobachteten Werte von n berechneten theoretischen Werte von k sind in der letzten Tabelle enthalten. Die entsprechenden Extinktionskurven (I und II in Fig. 5) zeigen beide eine gut ausgebildete selektive Extinktion an. Die ihren Maxima entsprechenden Wellenlängen (27,3 bzw. 26,8 cm) sind nur wenig kleiner als λ_0 (= 27,4 cm). Daß die empirische Kurve (I) eine schwächere Selektivität als die theoretische Kurve anzeigt, ist erklärlich, weil sowohl die auffallenden Wellen als auch die Eigenschwingungen des Meßresonators gedämpft waren, während

die Theorie ungedämpfte Wellen voraussetzt. Die Eigenwellenlänge $\lambda_0 = 27,4$ cm ist auch (vgl. S. 596) ein Mittelwert, obwohl die Abweichungen davon nur sehr klein waren. Daß das Maximum der Kurve II etwas höher und die von λ_0 mehr entfernten Teile dieser Kurve niedriger als die entsprechenden Teile der Kurve I liegen, ist eine Folge des Gesagten. *Die Absorptionsversuche bestätigen demnach die Theorie so nahe, wie es durch Versuche der betreffenden Art (mit gedämpften Wellen) überhaupt möglich war.*

Zusammenfassung

1. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß die von Garbasso und Aschkinass mit einem prismatischen Resonatorenystem früher ausgeführten Versuche wegen Nichtbeachtung des Einflusses

1) Durch besondere Versuche wurde auch die an dem Resonatorenystem stattfindende selektive Reflexion untersucht. Bezüglich dieser Versuche muß ich hier des Raumes halber auf den S. 596 erwähnten, später erscheinenden ausführlichen Bericht verweisen.

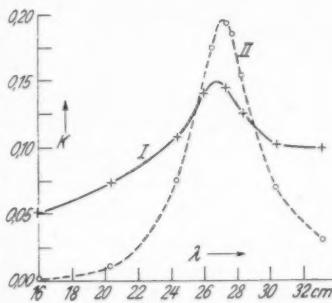


Fig. 5

V
2
2
1
9
3
5
XUM

der die Resonatoren tragenden Glasscheiben auf ganz unzuverlässige Ergebnisse führten.

2. Die mit einem aus nahezu geschlossenen, ringförmigen Elementen von der halben Eigenwellenlänge $\frac{1}{2}\lambda_0 = 13,7$ cm zusammengesetzten prismatischen Resonatoren system jetzt ausgeführten Versuche ergaben, daß die durchgehenden Hertzischen Wellen eine von der Wellenlänge λ ($= 2 \cdot 8$ bis $2 \cdot 17,7$ cm) abhängige Ablenkung erfuhren, die entweder von der brechenden Kante das Prismas weg oder in der entgegengesetzten Richtung geschah, je nachdem λ größer oder kleiner als eine Wellenlänge λ' war, die ein klein wenig kleiner als λ_0 war. Wenn $\lambda = \lambda'$ war, so erlitten sie keine Ablenkung. Die empirische Dispersionskurve, die sowohl normale wie auch anomale Dispersion anzeigt, schließt sich der nach den Ketteler-Helmholzschen Dispersionsformeln berechneten theoretischen Kurve recht gut an. Die Abweichungen, die übrigens durch Versuche besonderer Art zum großen Teil zum Verschwinden gebracht werden konnten, können, insofern sie nicht auf Messungsfehlern beruhen, teils durch die Dämpfung der Eigenschwingungen des Erregers und des Meßresonators und teils durch die durch Beugung entstandene Zerstreuung der Strahlen erklärt werden.

3. Die in verschiedenen Teilen des gebrochenen Strahlenbündels ausgeführten Resonanzversuche bestätigten die schon aus den Dispersionsversuchen gezogene Schlußfolgerung, daß das Resonatorenprisma die es durchdringende gedämpfte Strahlung von der Wellenlänge 26 cm in Komponenten verschiedener Wellenlänge zerlegte, wobei das so entstandene Spektrum sich dadurch auszeichnete, daß an den meisten Stellen Strahlen von zwei verschiedenen Wellenlängen aufeinanderfielen.

4. Versuche, die mit einer in gewissen Fällen gebrauchten großen Zylinderlinse aus Paraffin ausgeführt wurden, ergaben, daß der für das feste Paraffin durch diese Messungen erhaltene Brechungsindex $n = 1,553$ in dem Bereich $\lambda = 16 - 33,2$ cm wenigstens bis inklusive seiner zweiten Dezimale von der Wellenlänge unabhängig war.

Åbo (Finnland), Physikalisches Institut der schwedischen Universität (Akademie).

(Eingegangen 28. Februar 1935)

V
2
2

1
9
3
5

sige

Ele-
men-
Ver-
von
er-
weg
über
in der
Die
nale
Im-
echt
erer
iten,
urch
Heß-
ung

dels
per-
sma
ange
obei
den
auf-

ßen
für
Index
sive

Uni-

eigen:
61. -
935. -

XU

D
di
au
zi
st
au
tr
se
D
d
d

Z
k
e
g
R

7
c
b
g
v

MAX PLANCK

Die Physik im Kampf um die Weltanschauung

Vortrag, gehalten am 6. März 1935 im Harnack-Haus
Berlin-Dahlem. 32 Seiten. 1935. 8°. RM. 1.50

Der Vortrag schildert in anschaulich-gegenständlicher Darstellungsweise die Bedeutung der Physik für die Gewinnung einer befriedigenden Weltanschauung. Der Ausgangspunkt ist die Voraussetzung kausaler Beziehungen zwischen den Vorgängen im Natur- und Geistesleben. Damit steht die Freiheit des Willens keineswegs in Widerspruch. Objektiv, von außen betrachtet, ist der Wille kausal gebunden, subjektiv, von innen betrachtet, ist der Wille frei. Diese beiden Sätze widersprechen sich ebenso wenig wie rechts und links zweier einander gegenüberstehender Personen. Die stärkste Einwirkung auf die Ethik übt die Physik aus durch ihre Forderung der Widerspruchlosigkeit. Doch ist es in der Ethik ebenso wie in der Wissenschaft: das Wesentliche ist nicht der stabile Zustand, sondern das unaufhörliche Ringen nach Verbesserung und Vervollkommenung.

Der Kausalbegriff in der Physik

26 Seiten. 1932. 8°. RM. 1.35

Zeitschrift für den phys. und chem. Unterricht: Diese wunderbar klar geschriebene kleine Schrift ist weit mehr als eine physikalische oder erkenntnistheoretische Untersuchung; sie ist das Glaubensbekenntnis einer genialen Forscherpersönlichkeit, das zeigt, daß auch bei den Größten im Reiche der objektivsten aller Wissenschaften letzte entscheidende Antriebe dem Irrationalen entstammen.

Das Weltbild der neuen Physik

3. und 4. unveränderte Auflage. 52 Seiten. 1930. 8°
RM. 2.43

Zeitung des Vereins deutscher Eisenbahnverwaltungen: Mit der vom eigenen glänzenden Beherrschung des Stoffes zeigt der Verf., wie fruchtbringend seine Quantenhypothese das ganze physikalische Weltbild durchgreifend umgestaltet hat. Das von wahrer Begeisterung getragene, formvollendet geschriebene kleine Werk sei jedem Gebildeten zur Einführung warm empfohlen.

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

V
2
2
1
9
3
5
XUM

**ALFRED WEGENER †
Dr. KURT WEGENER**

Prof. d. Meteorologie u. Geophysik a. d. Univ. Graz/Steiermark

**Vorlesungen
über Physik der Atmosphäre**

XII, 482 Seiten mit 192 Abbildungen im Text und
auf 1 Tafel. 1935. 8°. RM. 36.—, geb. RM. 38.—

Das wissenschaftliche Vermächtnis des Grönlandforschers Alfred Wegener wird in diesem Werk der Nachwelt übergeben. Noch vor Antritt der Grönland-Expedition schrieb er das Vorwort als Plan und Umriss des Ganzen. Der Tod in Grönland nahm ihm die Möglichkeit, sein Werk zu vollenden. Kurt Wegener, sein Bruder, der die Expedition zu Ende führte, übernahm nun die endgültige Herausgabe und schuf das Werk aus dem vorgefundenen Stoff und aus eigenen Arbeiten.

Thermodynamik, Optik, Akustik, Wärmeleitung, Mechanik der Atmosphäre, das sind die Abschnitte, in denen Studenten der Meteorologie, Luftfahrt und aller Nachbargebiete grundlegende Einführung und sichere Leitung bis zu den neuesten Fragen ihrer Wissenschaft finden.

Es ist hier ein Werk entstanden, das durch seine Verständlichkeit weit über den Kreis der engeren Fachgenossen hinausreicht, das aber durch den Namen des berühmten Forschers seine wissenschaftlich grundlegende Bedeutung behält.

Dr. KURT WEGENER
Prof. d. Meteorologie u. Geophysik a. d. Univ. Graz/Steiermark

Die Physik der Erde

Eine Einführung in verständlicher Darstellung. VI,
111 Seiten mit 53 Abbildungen im Text. 1934. 8°.
Steif brosch. RM. 6.60

Das Weltall: Dieses Werk gibt einen Einblick in die wissenschaftlichen Methoden, die es möglich machten, zu einer Kenntnis des physikalischen Aufbaus der Erde zu gelangen. Die Eigenchaften der Gesteine, die Gesetze der Temperatur, des Druckes und der Dichte, die Messungen der Erdbebenwellen, des Erdmagnetismus und der Schwere finden anschauliche Darstellung. Der Verfasser hat es geschickt vermieden, durch eine Häufung von möglichen Theorien sein Werk zu belasten, und hat jeweils die wahrscheinlichste Theorie zur Darstellung gebracht. Dadurch ist es ihm gelungen, ein wirklich übersichtliches Werk zu schaffen.

Verlangen Sie bitte mein ausführliches Verzeichnis „Naturwissenschaften“
Die Werke sind durch jede Buchhandlung zu beziehen

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig